THERMODYNAMIK UND PHASENVERHALTEN FLUIDER DREISTOFFGEMISCHE BEI HOHEN DRÜCKEN

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Reinhard Konrad
aus Owschlag Krs. Eckernförde

Bochum, Juni 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549226_0029

Thermodynamik und Phasenverhalten fluider Dreistoffgemische bei hohen Drücken

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Reinhard Konrad
aus Owschlag Krs. Eckernförde

Bochum, Juni 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
Zusammenfassung		1
1.	Einleitung	4
2.	Experimenteller Teil	6
2.1	Meßmethode	6
2.2	Der Autoklav	10
2.3	Druckerzeugung	17
2.3.1	Druckeichung	18
2.4	Der Rührer	19
2.5	Temperaturregelung und Messung	23
2.6	Probennahme	27
2.6.1	Kalibrierung des Volumens	38
2.7	Gaschromatographische Analyse	39
2.8	Durchführung der Messung	46
2.9	Substanzen	51
3.	Meßergebnisse	52
3.1	Testmessung	52
3.2	Das System Kohlendioxid + Tridecan + Hexadecan	54
3.3	Das System Kohlendioxid + Tridecan + 1-Hexadecanol	65

		Seite
4.	Diskussion	75
4.1	Thermodynamische Betrachtungen	75
4.2	Pseudobinäre Beschreibung der Meßsysteme	82
4.2.1	Anwendbarkeit der Redlich-Kwong-Gleichung	83
4.2.2	Anwendbarkeit der Deiters-Gleichung	94
4.3	Lösungs- und Separationseigenschaften fluiden Kohlendioxids	98
5.	Anhang	101
	Tabellen	101
	Verzeichnis der Lieferfirmen	114
	Verzeichnis der Tabellen	115
	Verzeichnis der Abbildungen	117
	Literaturverzeichnis	121

Zusammenfassung

Es wurde eine Hochdruckapparatur zur Untersuchung des Phasenverhaltens fluider Mischungen nach der analytischen Methode aufgebaut. Die Messungen können an Mischungen mit drei und mehr Komponenten bei Drücken bis zu 200 MPa und Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 473 K durchgeführt werden. Durch optimierte Zusatzheizungen am Kopf und Boden des Autoklaven wurden Wärmeverluste über Hochdruckkapillaren und Befestigungselemente, die zu einem axialen Temperaturgradienten führen, ausgeglichen.

Zur intensiven Durchmischung des Systems und damit schnellen Einstellung des Phasengleichgewichtes wurde ein Rührer entwickelt, der nach dem Prinzip des Synchronmotors bei einem großen magnetischen Widerstand zwischen Rotor und Erregerspulen und einphasiger digitaler Ansteuerung arbeitet. Die visuelle Beobachtbarkeit des Systems ist mittels zweier Hochdruckfenster gegeben.

Die Konzentrationsbestimmung erfolgt durch Probennahme aus den betreffenden Phasen und gaschromatographische Analyse. Zur Untersuchung des Phasenverhaltens schwer verdampfbarer Substanzen in Mischungen mit fluiden Komponenten wurde eine Probenaufarbeitung konzipiert,

die eine getrennte Massenbestimmung des gasförmigen und flüssigen oder festen Anteils der Probe gestattet, wobei die Gasmenge durch pVT-Messung bestimmt wird. Bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Komponente mittleren Dampfdruckes kann die Probenphase ebenfalls gaschromatographisch analysiert werden. Bei durchschnittlichen Probenmengen von ca. 50 mg und einem Autoklavenvolumen von ca. 100 cm^3 kann der Molenbruch mit einem relativen Fehler von 4 % bestimmt werden.

Mit der beschriebenen Apparatur wurden Messungen an den ternären Systemen Kohlendioxid + Decan + 2-Methylnaphthalin, Kohlendioxid + Tridecan + Hexadecan und Kohlendioxid + Tridecan + 1-Hexadecanol in der Gas-Flüssig-Mischungslücke zwischen 7 und 30 MPa bei 423,4 K vorgenommen.

Bei dem niedrigen Druck von 12 MPa erreicht die Summe der Massenbrüche der organischen Komponenten in der fluiden Kohlendioxid-Phase einen von dem Massenbruchverhältnis dieser Komponenten abhängigen Wert von ca. 0,04. Mit steigendem Druck nimmt die Löslichkeit in dem fluiden Kohlendioxid stark zu und erreicht 1 bis 2 MPa unterhalb des kritischen Druckes Werte von ca. 0,15. Oberhalb der kritischen Drücke der ternären Mischungen, die zwischen denen der binären Meßsysteme Kohlendioxid

+ organische Komponente liegen, sind die schwer verdampfbaren Substanzen in jedem Verhältnis mit Kohlendioxid mischbar.

Eine Separation der Alkane mittels fluidem Kohlendioxid ist nicht möglich, während in dem alkoholhaltigen System eine Anreicherung des Tridecans in der "Gasphase" stattfindet. Der Trennfaktor erreicht in diesem System Werte in der Größenordnung von 2 - 2,5, die erst in der Nähe des kritischen Druckes auf 1 abfallen.

Die tridecanhaltigen Mischungen wurden als pseudobinäre Systeme mit den Zustandsgleichungen nach Redlich-Kuong und nach Deiters beschrieben.

1. Einleitung

Nach den ersten systematischen Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichte von Alexejew, Guthrie und Rothmund in der Zeit von 1876 bis 1898 und dem Studium der Druckabhängigkeit von Kuenen und van der Lee in den Jahren 1898 bis 1903 wurden nach der Klassifizierung der Gleichgewichte von van Laar und Büchner im Jahr 1905 von van der Waals in den Jahren 1908 bis 1913 die theoretischen Grundlagen erarbeitet. 1909 begannen mit Kohnstamm und Timmermanns die systematischen Untersuchungen der Druckabhängigkeit der kritischen Entmischungstemperatur, die 1918 von Roozeboom systematisch geordnet wurden.

In den folgenden Jahren wurde durch weitere systematische Untersuchungen, von denen hier stellvertretend Arbeiten von Rowlinson (116) und Schneider (117 - 119) genannt seien, der kontinuierliche Übergang zwischen Flüssig-Flüssig und Gas-Gas-Phasengleichgewichten gezeigt. Zum fortschreitenden Stand der theoretischen Beschreibung von Phasengleichgewichten sei auf die Literatur (116 - 128) verwiesen.

Während die meisten Arbeiten die Untersuchung des Phasenverhaltens binärer Mischungen zum Ziel haben, liegt durch

einen hohen apparativen Aufwand bedingt, relativ wenig experimentelles Material zu Phasengleichgewichtsuntersuchungen ternärer Mischungen bei hohen Drücken vor. Erst in den letzten Jahren ist durch Arbeiten von Kohn et al, Brunner, Sebastian, Simnick, Toyoshima und Toriume das experimentelle Material wesentlich erweitert worden. Dabei ist ein vertieftes Studium des Phasenverhaltens von Multikomponentensystemen bei höheren Drücken durch die zunehmende Bedeutung der Fluidextraktion (1 - 20, 129) erforderlich.

In dieser Arbeit sollte daher eine Apparatur erstellt werden, die die Untersuchung von drei oder mehr Komponentenmischungen bei hohen Drücken gestattet und das Phasenverhalten von ternären Kohlendioxid + n-Alkanmischungen und Kohlendioxid + n-Alkan + Alkanol-Mischungen untersucht werden. Ferner wurde der Frage nachgegangen, ob Kohlendioxid zur Trennung der unpolaren n-Alkane befähigt ist und wie stark Separationseigenschaften des Kohlendioxids bei Anwesenheit polarer Substanzen hervortreten.

2. Experimenteller Teil

2.1 Meßmethode

Zur Bestimmung von Phasengleichgewichten als Funktion der Temperatur des Druckes sowie der Konzentration stehen im wesentlichen zwei Methoden zur Verfügung (21,22). Bei der sogenannten synthetischen statischen Methode, im folgenden kurz synthetische Methode genannt, wird eine Mischung definierter Zusammensetzung in die Meßzelle gefüllt und durch Variation des Druckes bzw. der Temperatur die Mischungslücke ermittelt. Der Übergang vom einphasigen zum mehrphasigen Bereich wird in der Regel visuell beobachtet, kann bei dunkelen Lösungen aber auch fotoelektrisch detektiert werden (23,24). Die Vorteile dieses Meßprinzipes liegen in einem verhältnismäßig niedrigen technischen Aufwand und einer relativ kurzen Meßzeit. Andererseits ist die Methode auf die Untersuchung binärer Mischungen beschränkt, da die Zusammensetzung der entstehenden zweiten Phase nicht bekannt ist. Bei Systemen, die Gase und schwerflüchtige Komponenten enthalten, liegt die Phasengrenze bei sehr geringer Konzentration einer Komponente. Hier ist auf Grund der geringen Menge der Phasenübergang optisch nicht mehr feststellbar.

Soll das Phasengleichgewicht von Mischungen mit drei oder mehr Komponenten untersucht werden, so muß die Lage der Konnoden erfaßbar sein. Hierzu eignet sich die analytische statische Methode, kurz analytische Methode. Bei dieser Methode werden aus den koexistierenden, im Gleichgewicht befindlichen Phasen Proben entnommen und deren Zusammensetzungen bestimmt. Durch die Entnahme eines Teils des Systems kommt es allerdings unweigerlich zu einem Druckabfall und einer damit verbundenen Störung des Phasengleichgewichtes. Um die Störung des Gleichgewichtes klein zu halten, ist entweder der Druck während der Probennahme nachzuregeln oder bei großem Autoklavenvolumen die Probenmenge klein zu halten. Wie man sieht, erfordert die analytische Methode einen deutlich höheren apparativen Aufwand als die synthetische Methode, wobei die großen Autoklavenvolumen ein nicht unbedeutendes Sicherheitsrisiko darstellen. Während die Koexistenzkurve innerhalb des steilen Verlaufs bei niedrigen Drücken und Mischungen von Gasen mit hochmolekularen Komponenten gut bestimmbar ist, sind Phasengleichgewichtsmessungen nahe des kritischen Punktes mit einem höheren Fehler behaftet. Der Grund liegt in der mangelnden Trennung der Phasen, die in der Nähe des kritischen Punktes nur kleine Dichteunterschiede aufweisen, oder in dem Auftreten barotroper Phänomene sowie der großen Konzentrationsabhängig-

keit vom Druck. Ein weiterer Fehler entsteht durch das Absetzen einer Komponente in der Probenkapillare. Durch Verwendung sehr enger Kapillaren und der damit verbundenen hohen Strömungsgeschwindigkeit in den Probenwegen kann dieser Fehler klein gehalten werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Apparatur arbeitet nach dem analytischen Prinzip. Auf eine Druckregelung wurde verzichtet, da durch die Entnahme relativ kleiner Probenmengen von 10 - 50 mg bei einem Autoklavenvolumen von 100 cm^3 die Phasengleichgewichtsstörung in vernachlässigbaren Grenzen gehalten werden kann. Der prinzipielle Aufbau des Hochdruckteiles ist in Abbildung 1 dargestellt.

Erläuterung zu Abbildung 1:

1 - 7	Hochdruckventile	19	Hochdruckfenster
8, 9	Hochdruckfeindosierventile	20	Rührerantrieb
10	Druckgasflasche	21	Autoklav
11	Gasreinigung	22	Pt 100
12	Manometer	23	Temperaturregler
13	Feststoffilter	24	Temperaturanzeige
14	Kompressor	25	Thermoelement
15, 16	Druckmessdosen	26	Probenaufarbeitung
17	Druckanzeige	27	Ventilbeheizung
18	Temperiermantel		

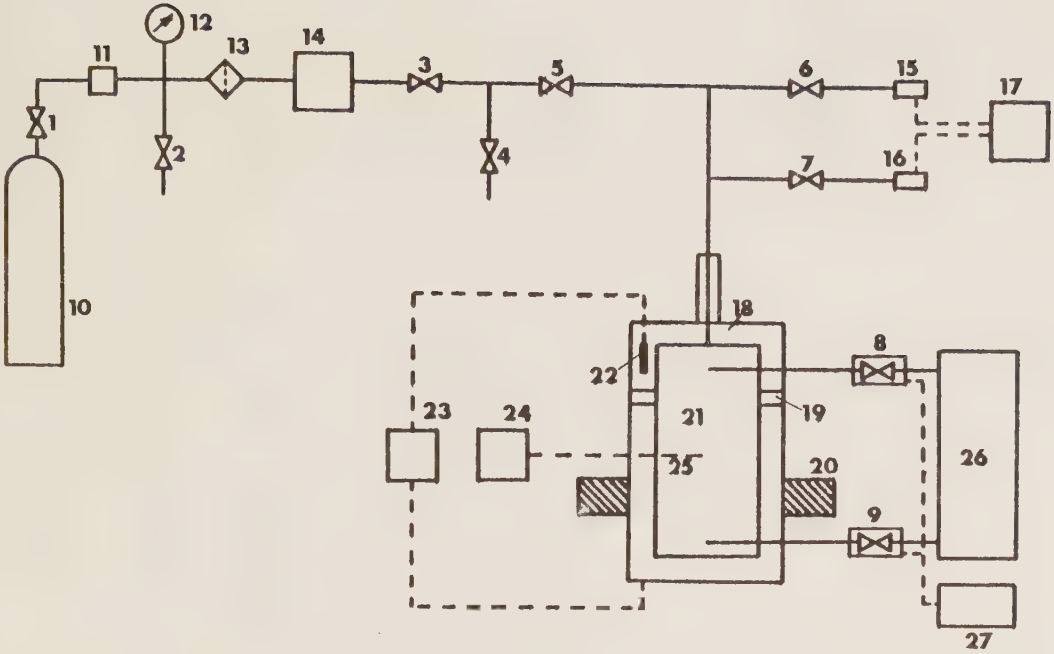


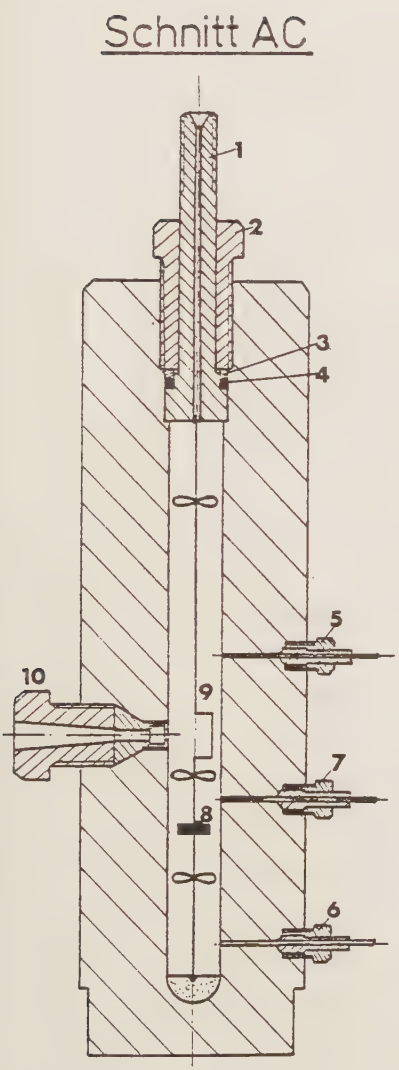
Abb. 1 Blockdiagramm des Hochdruckteiles

2.2. Der Autoklav

Entsprechend der Konzentrationsbestimmung in den Phasen durch die Probennahme erfordert die analytische Methode hohe, schlanke Autoklaven, da bei dieser Autoklavengeometrie die Phasengrenze leicht in relativ großer Entfernung von der Probennahmestelle gehalten werden kann und somit ein Mitreißen der zweiten Phase während der Probennahme verhindert wird. In diesem Punkt kommt die analytische Methode den Belangen der Hochdrucktechnik entgegen, da für die Stabilität des Autoklaven das Innen- zu Außenradienverhältnis entscheidend ist. Der Autoklav ist aus dem unmagnetischen Stahl Nimonic 90 gefertigt und für eine Druckbelastung von bis zu 300 MPa bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 473,15 K ausgelegt, wobei das Innenvolumen entsprechend den Anforderungen der analytischen Methode 100 cm^3 beträgt. Einen Überblick der mechanischen Eigenschaften des verwandten Stahls zeigt Tabelle 1.

	293 K	873 K
Fließgrenze σ_F/kp mm^{-2}	81	73
Zugfestigkeit σ_B/kp mm^{-2}	126	--

Tab. 1 Materialkonstanten für Nimonic 90 (109)



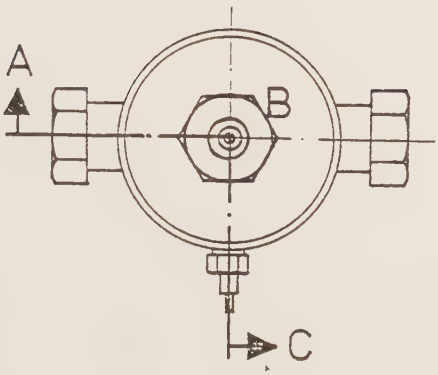


Abb. 2 Autoklav

1	Stempel
2	Stempelverschraubung
3	Druckring
4	Dichtung
5,6	Probenentnahme
7	Thermoelement
8	Permanentmagnete
9	Rührerachse
10	Hochdruckfenster

Mit dem Innendurchmesser des Autoklaven von 20 mm und dem Außendurchmesser von 100 mm berechnet sich der maximale Innendruck p_i nach der Gestaltsänderungshypothese (25-29) mit der Gleichung

$$p_{i\,max} = \sigma_F (K^2-1)/K^2\sqrt{3} \qquad (2.1)$$

zu 430 MPa, wobei $K = r_a/r_i$ das Radienverhältnis darstellt. Bei diesem Druck erreicht der am stärksten belastete Innenradius gerade die Fließgrenze. Bei weiterer Druckerhöhung dehnt sich der Bereich plastischer Verformung vom Innenradius zum Außenradius weiter aus, womit bei dem Grenzdruck p_V von 1400 MPa der gesamte Autoklav den plastischen Zustand erreicht.

$$p_V = \frac{2}{\sqrt{3}}\sigma_F \ln K \qquad (2.2)$$

Da diese Drücke weit oberhalb des Betriebsdruckes liegen, erfüllt der Autoklav die beim Betrieb mit Gasen erforderlichen Sicherheitsanforderungen. Der Aufbau des Autoklaven ist in Abbildung 2 ersichtlich.

Zur Entnahme der Proben ist 20 bzw. 150 mm über dem Autoklavenboden je eine Bohrung mit einem Durchmesser von 2 mm angeordnet, durch welche Hochdruckkapillaren mit einem Außendurchmesser von 1,7 mm und einem Innendurchmesser von 0,1 mm geführt sind. Zum druckfesten Anschluß dieser Kapillaren ist der, bis in die Autoklaven-

mitte ragende Teil, mit einem Gewinde M1,7 versehen, auf dem ein entsprechend vorbereiteter Hochdruckblindstopfen aufgeschraubt und hart verlötet ist. Wie in der Hochdrucktechnik üblich, erfolgt die Dichtung konisch. Eine weitere, der Probennahmestelle entsprechende Bohrung befindet sich 90 mm oberhalb des Autoklavenbodens zur Aufnahme eines Stahlmantel-Thermoelementes. Die Montage erfolgt hier ebenfalls durch einen hart aufgelöteten Blindstopfen, der die konische Dichtung darstellt. Zur visuellen Beobachtung sind rechtwinklig zu diesen Anschlüssen in 120 mm Höhe zwei gegenüberliegende Hochdruckfenster angeordnet. Der Aufbau dieser Fenster ist in Abbildung 3 dargestellt.

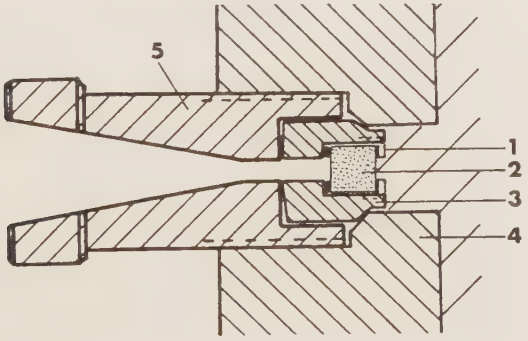


Abb. 3 Montage des Hochdruckfensters

1 Druckring 2 Saphir 3 [illegible]

4 Autoklavenwand 5 Fensterverschraubung

Um die mechanische Stabilität des Autoklaven möglichst wenig zu schwächen, d. h. das Außen- zu Innenradienverhältnis groß zu lassen, sind diese Fenster sehr tief in den Autoklav eingelassen, womit gleichzeitig die Wärmeabgabe über die Fensterflächen und eine damit verbundene thermische Störung des Phasengleichgewichtes verringert wird. Als Fenstermaterial sind synthetische Saphire mit einer Länge von 9 mm und einem Durchmesser von 10 mm eingesetzt. Die Verschraubung ist aus Nimonic 90 gefertigt. Um ein Festsetzen der Gewinde zu vermeiden, ist hier besonders auf ausreichende, temperaturbeständige Schmierung der Gewinde (Molykote) zu achten. Die Dichtung zwischen dem Saphir und der konischen Halterung wird durch eine 0,01 mm dicke Teflonfolie gebildet. Diese Teflonpackung ist bis zu einer Temperatur von 423 K belastbar. Bei höheren Temperaturen hat sich als Dichtmaterial ein Aluminium-Gold-Aluminium Sandwich aus 0,01 mm dicken Folien bewährt. Von der ausschließlichen Verwendung eines Buntmetalles, wie Gold oder Kupfer, als Packung in Flächendichtungen ist abzuraten, da diese Metalle unter Druckeinwirkung infolge einer Änderung des Kristallgefüges verhärten. Beim Einsatz von reinen Aluminium-, Indium- oder Bleifolien wird hingegen häufig ein Reißen der Folie beobachtet.

Die Dichtung zwischen der Saphirhalterung und dem Autoklav erfolgt konisch. Es ist allerdings anzumerken, daß eine absolute Gasdichtigkeit, die bei der analytischen Methode infolge der zur Phasengleichgewichtseinstellung benötigten längeren Standzeiten erforderlich ist, mit großen Konen nur schwer erreicht wird. Diese Dichtigkeitsprobleme lassen sich durch Einsatz einer Teflonfolie zwischen den Konen restlos beseitigen. Wie sich gezeigt hat, können hiermit selbst größere Leckagen mit einer Durchflußrate von mehreren ml Gas pro Minute über den gesamten Druck- und Temperaturbereich abgedichtet werden.

Bei der Montage der Fenster ist die Verschraubung mit einer Kraft vorzuspannen, die ca. 10 % über der aus dem Betriebsdruck resultierenden Kraft liegt. Bei einem druckbelasteten Durchmesser der Saphirhalterung von 18 mm und dem Betriebsdruck von 200 MPa errechnet sich dann mit Gleichung 2.3 (30) für die Verschraubung mit dem Durchmesser von 30 mm ein Anzugsdrehmoment M_V von 17 kpm.

$$M_V = F_V \frac{D+D_K}{4} \cdot \frac{\tan\gamma + \mu'}{1-\tan\gamma\mu'} \qquad (2.3)$$

$$\tan\gamma = 2H/\pi\cdot(D+D_K) \qquad (2.4)$$

$$\mu' = \mu \sqrt{1+\frac{\tan^2\alpha/2}{1+\tan^2\gamma}} \qquad (2.5)$$

F_V = Vorspannkraft
D = Schraubendurchmesser
D_K = Kerndurchmesser
H= Steigung (2mm)
α= Steigungswinkel (55°)
μ = Reibungskoeffizient

Aus der Vergleichsspannungshypothese ist für die Verschraubung ein Stahl mit einer Fließgrenze von mindestens 52 kp/mm^2 erforderlich, womit die Fensterverschraubung bei Verwendung von Nimonic 90 ebenfalls den Sicherheitsanforderungen genügt.

Die obere Autoklavenöffnung wird durch einen durchbohrten Stempel verschlossen, wobei die Bohrung gleichzeitig als Lager für die Rührerachse dient (Abbildung 2). Die Dichtung des Stempels entspricht einer Bridgman-Dichtung (31), wobei auf den Einsatz von Deltaringen verzichtet wurde. Auf Grund des selbstdichtenden Prinzips ist zum Anzug der Stempelverschraubung ein Drehmoment von wenigen kpm erforderlich. Da diese Verschraubung ebenfalls aus Nimonic 90 angefertigt ist, ist auch hier auf ausreichende Schmierung zu achten. Bei einem Schraubendurchmesser von 30 mm und einem druckbelasteten Stempeldurchmesser von 28 mm ist nach der Vergleichsspannungshypothese für die Stempelverschraubung ein Stahl mit einer Fließgrenze von mindestens 40 kp mm^{-2} erforderlich, womit eine genügend große Festigkeitsreserve gegeben ist. Als Dichtungsmaterial wurde ebenfalls Teflon eingesetzt.

2.3 Druckerzeugung

Als druckübertragendes Medium wurde die unter Raumbedingungen gasförmig vorliegende Komponente des Meßsystems, hier Kohlendioxid, gewählt. Das Kohlendioxid wird der Gasflasche entnommen und mittels eines Gaskompressors der Firma Nova bis auf einen Druck von 200 MPa direkt in den Autoklav komprimiert. Zur Vermeidung eines Membranrisses infolge einer Verflüssigung des Kohlendioxids innerhalb des Kompressors wurde dieses in der Einlaßkapillare auf eine überkritische Temperatur von ca. 330 K erhitzt. Da in der vorliegenden Arbeit die Gleichgewichtskonzentrationen in den Phasen direkt bestimmt werden, konnte auf ein aufwendiges Trennsystem (32) zwischen Autoklav und Druckerzeugung verzichtet werden. Damit wurde auch eine durch einen Stempel oder Balg verursachte Druckhysterese (33) zwischen Autoklav und Druckmessung vermieden.

Dieser nunmehr "offene" Autoklav verliert jedoch kontinuierlich einen Teil seiner Systemkomponenten durch Diffusion in das Rohrleitungssystem. Unter der Voraussetzung, daß die Gleichgewichtseinstellung zwischen den im Autoklav befindlichen Phasen sehr viel schneller erfolgt als

die durch den Massenverlust bedingte Gleichgewichtsstörung, wird dieser Effekt bei der analytischen Methode bedeutungslos. Um den diffusionsbedingten Massenstrom klein zu halten, wurde als Autoklavenzuleitung eine 2 m lange 1/8Zoll-Kapillare mit einem Innendurchmesser von 0,25 mm gewählt. Bei einem Diffusionskoeffizienten von ca. 10^{-4} - 10^{-8} cm^2 s^{-1} für hochmolekulare organische Verbindungen in flüssigem bzw. fluidem Kohlendioxid (34,35) sowie Probennahmezeiten von 30 min ergibt sich hiermit ein maximaler Massenverlust von ca. 10^{-10} mol während der Probennahme.

Zur Druckmessung sind in die Apparatur zwei Druckmeßdosen der Firma Burster mit je einem Meßbereich von 30 bzw. 400 MPa eingebaut. Die übrigen Hochdruckteile bestehen aus Ventilen sowie Kapillaren der Firma Nova, die bis 400 MPa belastbar sind.

2.3.1 Druckeichung

Die Kalibrierung der Druckmeßdosen wurde mit einer Druckwaage im Bereich von 10 - 300 MPa durchgeführt. Für die 30 MPa Meßdose ergab sich dabei die Eichfunktion

$$p_{real}/bar = -0,35 + 1,01\ (p/bar) - 2,863\ 10^{-5}(p/bar)^2$$

bei einer Hysterese von 5 kPa. Für die 400 MPa Meßdose ergab sich

$$p_{real}/bar = 3{,}72 + 1{,}001(p/bar) + 5{,}081\ 10^{-7}(p/bar)^2$$

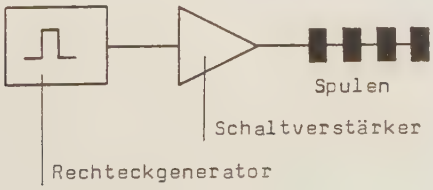
mit der Hysterese von 10 kPa. Eine Temperaturabhängigkeit der Druckmeßdosen konnte in dem Raumtemperaturbereich von 289 - 302 K nicht beobachtet werden.

2.4 Der Rührer

Auf Grund der durch die speziellen Anforderungen der analytischen Methode bedingten Autoklavengeometrie ist dem Rührer besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Um eine schnelle Gleichgewichtseinstellung zu erreichen, müssen beide Phasen möglichst intensiv vermischt werden. Diese intensive Durchmischung der Phasen ist in der Nähe der kritischen Kurve auf Grund der geringen Dichteunterschiede der Phasen relativ unproblematisch. Fernab der kritischen Kurve in dem Haupteinsatzgebiet der analytischen Methode wird dies jedoch immer schwieriger, womit zum einen die Übertragung großer Drehmomente, zum anderen die Erzielung hoher Umdrehungsgeschwindigkeiten zur Notwendigkeit wird. Da ein direkter mechanischer Antrieb des Rührers auf Grund der zu erwartenden Dichtigkeitsprobleme ausscheidet, wurde eine magnetische Kupplung zwischen Antrieb und Rührer

gewählt, wobei der Rührer nach dem Prinzip des Synchronmotors arbeitet. Innerhalb des Autoklaven befindet sich eine 2 mm dicke Achse, auf der drei Ventilatoren in verschiedenen Höhen sowie eine kreuzförmige Anordnung aus vier Magneten montiert ist. Diese Permanentmagnete bestehen aus Samarium-Cobalt ($SmCo_5$) mit der zur Zeit größten erreichbaren magnetischen Energiedichte (37) von 150 kJ m^{-3}, einer Koerzitivfeldstärke der magnetischen Flußdichte ${}_BH_C$ von 650 - 700 kA m^{-1} und einer Koerzitivfeldstärke der magnetischen Polarisation ${}_JH_C$ von mehr als 1400 kA m^{-1}. Zur Erzeugung des Antriebsmagnetfeldes umgibt den Autoklav eine Anordnung von vier rechtwinklig zueinander angeordneten Spulen mit je 1000 Windungen 1 mm dicken Kupferdrahtes, welche auf Dynamobleche mit einem Eisenquerschnitt von 4 cm^2 gewickelt sind. In Höhe der Spulen ist der Temperiermantel durch Weicheisenkerne magnetisch überbrückt, wodurch eine Erniedrigung des magnetischen Widerstandes zwischen den Elektromagneten und den Permanentmagneten erreicht wird. Bei Antiparallelschaltung jeweils benachbarter Spulen läßt sich mittels dieser Anordnung ein rotierendes Magnetfeld bei einphasiger Ansteuerung erzeugen. Da die Kraft zwischen zwei Magneten proportional dem Produkt der magnetischen Feldstärke H und der magnetischen Flußdichte B ist und somit bei gegebener Induktivität der Spulen proportional zum elektrischen Strom wird, ist auf Grund der großen Induk-

tivität von 200 mH ein Betrieb mit relativ hohen Spannungen von ca. 200 V erforderlich. Der damit notwendige Einsatz von hochspannungsfesten Leistungstransistoren in der Steuerelektronik läßt sich umgehen, wenn die Antriebsspulen durch Parallelschaltung eines Kondensators von 300 μF zu einem Schwingkreis erweitert werden. Wird dieser Parallelschwingkreis mit seiner Resonanzfrequenz von 20 Hz betrieben, so kann die Betriebsspannung auf 25 V reduziert werden. Gleichzeitig kann die Ansteuerung mittels einfach erzeugbarer Rechteckspannungen erfolgen, da auf Grund der Schwingungsgleichung $d^2I/dt^2=-1/LCI$ mit der Lösung $I=I_0 \cos \omega t$ in den Spulen ein sinusförmiger ungedämpfter Stromverlauf erfolgt, sofern die ohmschen und magnetischen Verluste durch Ansteuern mit der Resonanzfrequenz ausgeglichen werden. Auf Grund der üblichen Anlaufschwierigkeiten von Synchronmotoren wurde als Starthilfe ein auf 100 V aufgeladener Kondensator von 1000 μF zum Starten des Rührers über die Spulen entladen. Damit ergibt sich für die Steuerelektronik folgendes Schaltungsprinzip:



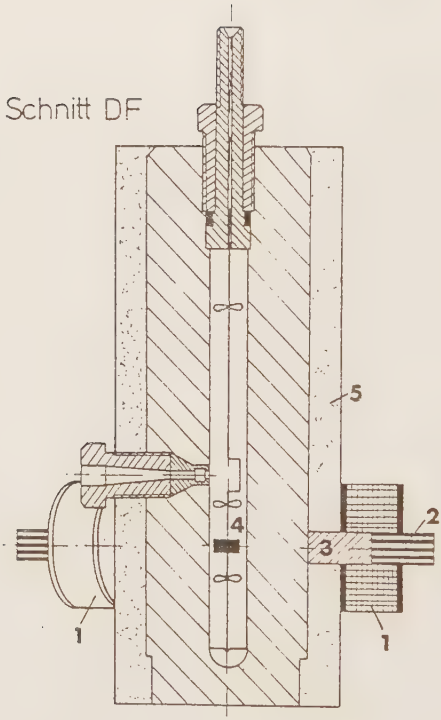
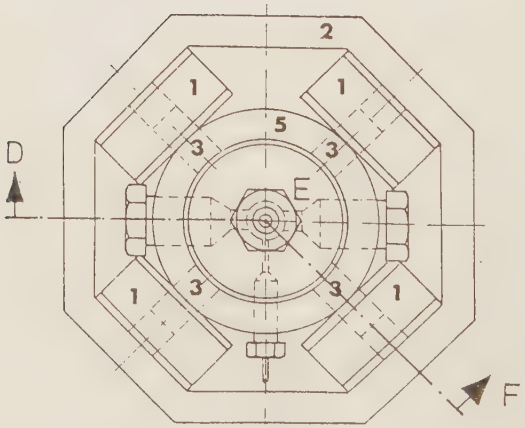


Abb. 4 Aufbau des Rührers

1 Spulen
2 Dynamobleche
3 Weicheisenkerne
4 Permanentmagnete
5 Temperiermantel



Bei einer Ansteuerung mit der Resonanzfrequenz von 20 Hz ergibt sich eine Rührgeschwindigkeit von zehn Umdrehungen pro Sekunde.

2.5 Temperaturregelung und Messung

Zur Thermostatisierung befindet sich der Autoklav in einem 5 mm dicken Kupferrohr, auf das eine Kühlschlange sowie neun Kupferrohre zur Aufnahme von acht Heizpatronen mit einer Heizleistung von je 250 W und eines Platinwiderstandes hart aufgelötet sind. Von der Verwendung eines Messingmantels ist auf Grund der schlechten Wärmeleitung des Messings abzuraten. Den Aufbau des Temperiermantels zeigt Abbildung 5.

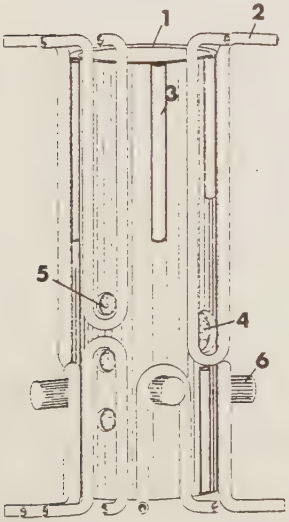


Abb. 5 Temperiermantel

1 Kupferrohr
2 Kühlschlangen
3 Heizpatronen
4 Fensterbohrung
5 Bohrungen zur Probennahme
6 Weicheisenkerne

Die erforderliche Wärmeisolation zur Umgebung wird durch eine 15 mm dicke Glaswollummantelung sichergestellt. Da bei niedrigen Drücken weit unterhalb der kritischen Kurve der ternären Mischung nur wenig flüssige Phase vorliegen kann, ist der Innendurchmesser des Autoklaven möglichst klein zu wählen, um das Mitreißen der gasförmigen Phase während der Probennahme aus der flüssigen Phase zu verhindern. Andererseits erfordert die analytische Methode große Autoklavenvolumen. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, einen großen, schlanken Autoklaven zu verwenden. Autoklaven dieser Geometrie sind in ihrer Thermostatisierung jedoch nicht ganz unkritisch, da über Hochdruckzuleitungen am Kopf des Autoklaven sowie Befestigungselementen am Boden ein nicht vernachlässigbarer Wärmefluß auftritt, der zu einem Temperaturgradienten längs des Autoklaven führt. Trotz guter Wärmeisolation des Autoklavenkopfes und -bodens kann dieser Gradient Werte von 0,5 - 1 K annehmen, die mit der mechanischen Befestigung des Autoklaven mittels Schrauben auf mehrere Grad ansteigen. Durch eine Kopf- bzw. Bodenheizung, deren Energiedichte 10 % über der des Heizmantels liegt, konnte dieser Temperaturgradient auf 0,1 - 0,2 K verringert werden. Bei einer Heizleistung von 2 kW und einer Mantelobefläche von 1190 cm^2 ergibt sich für den Heizmantel die Energiedichte von 1,68 Wcm^{-2}, woraus die notwendige Energiedichte von 1,85 Wcm^{-2} für die Kopf- bzw. Boden-

heizung folgt. Realisiert wurde diese Heizung durch am Autoklavenkopf und -boden befestigte Aluminiumplatten, in die 22 cm Konstantandraht mit einem Widerstand von 8,27 Ωm^{-1} eingebettet wurden, welcher in Serie mit der Mantelheizung geschaltet ist. Zur Vermeidung eines Wärmeabflusses über Befestigungselemente wurde zwischen Autoklav und den entsprechenden Halterungen Vulkanfiber als Wärmeisolator angeordnet. Eine direkte Metall-Metall-Berührung ist unbedingt zu vermeiden. Der Abbau des Temperaturgradienten konnte durch eine Änderung des Systemverhaltens beim Durchschreiten der Koexistenzkurve gut beobachtet werden. Bei Anwesenheit des Temperaturgradienten wurde in Mischungen mit einem Kohlendioxid-Molenbruch von weniger als 0,8 beim Übergang von dem einphasigen in das zweiphasige Gebiet visuell eine zunehmende Verdunkelung bis zu totaler Lichtundurchlässigkeit und anschließender Aufhellung unter Tröpfchenbildung beobachtet. Der Druck- bzw. Temperaturbereich dieses Überganges betrug durchschnittlich 0,4 MPa bzw. 0,5 K und reduzierte sich nach Abbau des Gradienten auf einen Druckbereich kleiner 10 kPa bzw. einen Temperaturbereich von ca. 0,05 K. An Mischungen mit Kohlendioxid-Molenbrüchen größer 0,8 war das Eintreten in die Mischungslücke durch eine Druckerniedrigung visuell nicht oder nur extrem unsicher zu beobachten. Da in diesem Konzentrationsbereich großer Kohlendioxid-Molenbrüche der Eintritt in die Mischungslücke auf der steilen Seite des p-x-Diagrammes

erfolgt, wird nur eine sehr geringe Menge flüssiger Phase unter Benetzung der Autoklavenwände ausgebildet, da die Ausscheidung der zweiten Phase offenbar an den Wänden beginnt.

Zur Regelung des Heizstromes wurde das Steuerteil R 25 sowie das Leistungsteil R 3 der Firma Lauda eingesetzt, wobei die Meßwertaufnahme mittels des im Temperiermantel angeordneten Pt-100 Widerstandes erfolgte. Auf eine Gegenkühlung kann bei Temperaturen über 323 K verzichtet werden. Die Regelabweichung beträgt ca. 0,05 K. Die eigentliche Temperaturmessung erfolgt mittels eines Chromel-Alumel-Stahlmantelthermoelementes von 1 mm Durchmesser direkt in dem gemessen System, wobei die Thermospannung an dem 4 1/2-stelligen Digitalvoltmeter 174 der Firma Keithley angezeigt wird. Eine Vergleichstelle des Thermoelementes befindet sich in einem Dewar mit einer Eis-Wasser-Mischung. Die Kalibrierung des Thermoelementes wurde unter Zuhilfenahme eines von der PTB geeichten Pt-25 in dem Temperaturbereich von 323 - 473 K durchgeführt. Die erhaltene Thermospannung kann gut mit einer quadratischen Anpassung (38) der Form

$$U/mV = a + b\,(T/K) + c\,(T/K)^2$$

beschrieben werden. Für die Konstanten ergeben sich folgende Werte:

$$a = -1{,}7068\ 10^{-2}$$

$$b = +4{,}0444\ 10^{-2}$$

$$c = -3{,}481\ 10^{-5}$$

2.6 Probennahme

Zur Entnahme von Proben aus den betreffenden Phasen sind in der Literatur verschiedene Verfahren beschrieben, von denen einige sehr kurze Probennahmezeiten ermöglichen, die allerdings die vollständige Verdampfbarkeit der Probe erfordern, bevor diese einer Analyse zugeführt werden kann (35,36,39-63,70). Bei thermisch instabilen oder hochsiedenden Substanzen ist dieses Verfahren jedoch nicht ganz unproblematisch, da einerseits unter dem Einfluß der katalytisch wirkenden Metallflächen mit vermehrter Zersetzung zu rechnen ist, andererseits durch die hohen Temperaturen im Probennahmeteil, der in thermischem Kontakt mit dem kühleren Autoklav steht, eine lokal begrenzte thermische Störung des Phasengleichgewichtes auftreten kann. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei Probenaufarbeitungssysteme konzipiert, welche die Verarbeitung von gasförmigen bis zu nahezu unverdampfbaren Substanzen erlauben. Abbildung 6 veranschaulicht das Prinzip des Probenaufarbeitungssystems. Zum Zwecke der Probennahme aus dem Hochdruckteil ist in Höhe des Autoklavenbodens sowie unterhalb des Stempels je eine Hoch-

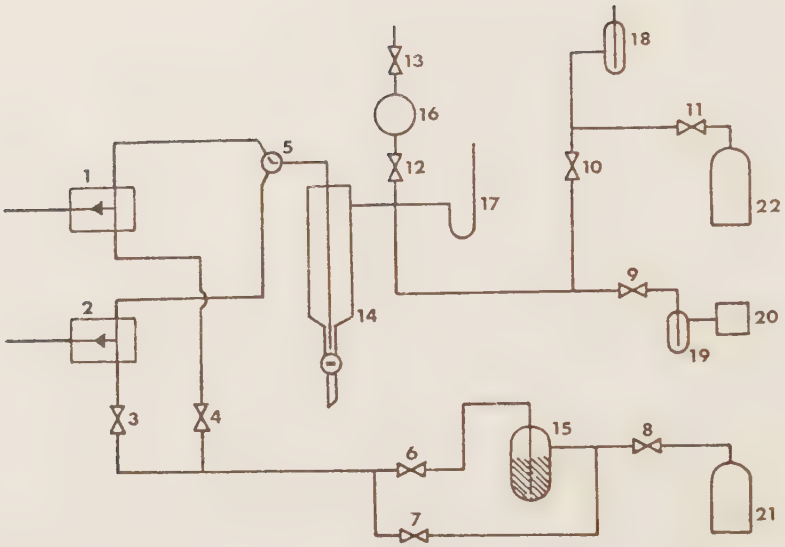


Abb. 6 Blockdiagramm der Probenaufarbeitung für schwer verdampfbare Substanzen

1, 2	Hochdruckfeindosierventile
3, 4	Absperrventile
5	3-Wege-Ventil
6-13	Absperrventile
14	Trenngefäß
15	Lösungsmittel
16	Kalibriervolumen
17	Quecksilbermanometer
18	Überdruckventil
19	Kühlfalle
20	Vakuumpumpe
21	Heliumdruckgasflasche
22	Kohlendioxiddruckgasflasche

druckkapillare montiert, welche mittels des Hochdruck-feindosierventils Nr. 530.6353 der Firma Nova abgesperrt ist. Da das Innenvolumen dieser, in der Autoklavenmitte endenden Kapillaren und der durch die Ventilspindel abgesperrte Teil des Hochdruckventiles als Totvolumina in Erscheinung treten, sind diese möglichst klein zu halten. Die in dieser Arbeit eingesetzte 1/16 Zoll Kapillare mit einem Innendurchmesser von 0,1 mm und einer Länge von 95 mm bilden ein Totvolumen von $750 \cdot 10^{-6}$ cm ^{3}. Auf Grund der bei der Probennahme auftretenden hohen Strömungsgeschwindigkeiten wird durch die Verwendung derart enger Kapillaren gleichzeitig das Absetzen einer flüssigen Phase wirkungsvoll verhindert. Das erheblich größere Druckvolumen des Ventils zwischen der Spindel und dem Kapillaranschluß wurde durch Einbau eines durchbohrten Teflonkonuses von $14 \cdot 10^{-3}$ cm ^{3} auf $0,2 \cdot 10^{-3}$ cm ^{3} reduziert.

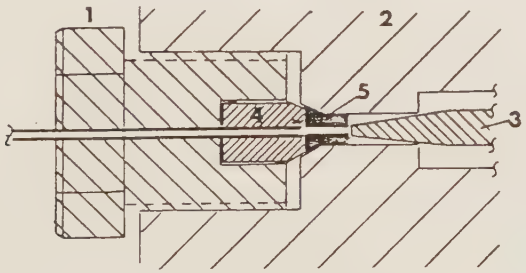


Abb. 7 Prinzip der Totvolumenreduktion in den Ventilen
1 Druckschraube 2 Ventilkörper 3 Ventilspindel
4 aufgebohrter Blindstopfen 5 Teflonkonus

Das verbleibende Volumen innerhalb des Ventils zwischen der Spindel und den weiteren Kapillaranschlüssen tritt nicht als Totvolumen in Erscheinung. Die übrigen Teile der Apparatur bestehen aus den in der Gaschromatographie üblichen Kapillaren sowie Nadelventilen der Firma Swagelok.

Zur Probennahme ist nun folgendermaßen zu verfahren. Nachdem das Phasengleichgewicht in der Hochdruckzelle erreicht ist, wird nach Abstellen des Rührers und Trennung der Phasen das Totvolumen durch kurzzeitiges Öffnen der Hochdruckventile gespült. Anschließend wird der Probenweg durch Öffnen der Ventile 6, 7, 8 und 3 bzw. 4 mit dem in dem Vorratsgefäß 15 unter einem Druck von ca. 0,5 MPa stehenden Lösungsmittel ausgespült. Um mit möglichst wenig Lösungsmittel eine quantitative Entfernung der Systemkomponenten aus dem Probenweg zu erreichen, wird bei total geöffnetem Ventil 6 durch teilweise Öffnung des Ventils 7 der kontinuierlich fließende Lösungsmittelstrom durch Hinzufügen von Gasblasen zerhackt und eine sehr effektive Spülung erreicht. Versuche haben gezeigt, daß bei zweimaliger Spülung mit je 4 ml Lösungsmittel Reste von Systemkomponenten in der zweiten Spülung gaschromatographisch nicht mehr nachweisbar sind. Zur Überprüfung, ob das gesamte Innenvolumen des Hochdruckventils von der Spülung erfaßt wird, wurde nach einmaliger Spülung dieses

Ventil mit Lösungsmittel gefüllt und die Lösung nach 20 Stunden gaschromatographisch untersucht. Falls in der Spülung schwer zugänglicher Hohlräume des Ventils Systemkomponenten verbleiben, sollten diese durch Diffusion in das Lösungsmittel gelangen und nachweisbar sein. Dieser Test fiel ebenfalls negativ aus.

Nachdem aus dem nunmehr sauberen Probeweg durch Schließen des Ventils 6 das Lösungsmittel herausgedrückt ist, wird die Apparatur nach dem Schließen der entsprechenden Ventile evakuiert. Wie sich zeigte, sind die konischen Dichtungen der Hochdrucktechnik unter Vakuum nur bedingt brauchbar. Da die Kapillaranschlüsse an den Hochdruckfeindosierventilen bei Drücken unterhalb 2 Torr eine nicht zuverlässige Dichtigkeit aufwiesen, wurde nach dem Evakuieren der Apparatur und vor der Probennahme durch Zugabe der gasförmigen Probenkomponente ein Druck zwischen 10 und 50 Torr eingestellt. Bei diesem Vordruck konnte innerhalb einer Stunde keine Leckrate mehr beobachtet werden. Die Probe kann jetzt durch langsames Öffnen des entsprechenden Hochdruckfeindosierventils aus dem Autoklav entnommen werden. Bei der Entspannung kommt es zwangsläufig zu einer Entmischung der Probe in mindestens zwei Phasen, von denen in der vorliegenden Arbeit eine gasförmig ist. Diese gasförmige Phase führt zu einem an dem Quecksilbermanometer 17 ablesbaren Druckanstieg,

worauf mittels pVT-Daten die in der Probe enthaltene Menge der gasförmigen Komponente bestimmt werden kann. Es ist jedoch zu beachten, daß durch die Verwendung eines Quecksilbermanometers das Volumen keine konstante Größe darstellt, sondern als Funktion der Höhe des Quecksilbers in den Schenkeln des Manometers druckabhängig ist. Für das Volumen gilt daher

$$V = V_o + V_M(p) \qquad (2.6)$$

wobei V_o für das Apparaturvolumen bei p = o und V_M für das Volumen des Manometers steht. Mit dem bekannten Innenradius r des Manometers von 3 mm ist

$$V_M/mm^3 = 0{,}5\ (r/mm)^2\pi(p/mm\ Hg) \qquad (2.7)$$
$$= 0{,}5\ (r/mm)^2\pi(p/\text{Torr})/(1{,}0003\ (1-186\cdot10^{-6}(t/°C)))$$

wobei t für die Temperatur des Quecksilbers steht. Zur Bestimmung der in der Probe enthaltenen Gasmenge wurde als Zustandsfunktion die van der Waals-Gleichung in der Form

$$(\frac{V}{n})^3 - (\frac{V}{n})^2(b + \frac{RT}{p}) + \frac{Va}{np} - \frac{ab}{p} = 0 \qquad (2.8)$$

mit den Konstanten für Kohlendioxid von

$a = 2736\ \text{Torr}\ l^2\ mol^{-2}$ $\quad b = 32{,}528\ \text{Torr}\ mol^{-1}$

verwendet.

Die hochmolekularen Anteile der Probe befinden sich jetzt in dem Hochdruckventil bzw. den Zuleitungskapillaren und

werden nach Belüften der Apparatur, wie oben beschrieben, mittels des Lösungsmittels herausgespült und der gaschromatographischen Analyse zugeführt. Bei der Wahl des Lösungsmittels ist auf eine gute Löslichkeit der Probenkomponenten sowie auf eine leichte gaschromatographische Trennbarkeit zu achten. Es sollten jedoch keine Chlorkohlenwasserstoffe verwendet werden, da diese bei der gaschromatographischen Analyse in dem relativ heißen Einspritzblock des Gaschromatographen pyrolisieren. Zur Untersuchung der Systeme Kohlendioxid + Decan + 2-Methylnaphthalin bzw. Kohlendioxid + Tridecan + Hexadecan wurde als Lösungsmittel Cyclohexan und für das System Kohlendioxid + Tridecan + 1-Hexadecanol das Lösungsmittel Tetrahydrofuran eingesetzt.

Bei Phasengleichgewichtsmessungen fernab der kritschen Kurve kann auf Grund sehr kleiner Löslichkeiten der hochmolekularen Systemkomponenten in der fluiden Phase die Entnahme größerer Probenmengen erforderlich werden. Hierzu läßt sich durch Öffnen des Ventils 12 das Kalibriervolumen in die Probennahme einbeziehen. Bilden die Systemkomponenten bei Raumtemperatur eine feste Phase aus, kann es zur Verstopfung des Probenweges und damit zu Störungen der Probennahme kommen. Durch Beheizung der betreffenden Kapillaren lassen sich diese Störungen beseitigen. Zu diesem Zweck wird an die entsprechende

Kapillare eine Wechselspannung von 2 V angelegt.

Da bei diesem Probenaufbereitungsverfahren die Bestimmung der gasförmigen Systemkomponenten mittels pVT-Messung erfolgt, müssen die restlichen Systemkomponenten einen bei Raumtemperatur vernachlässigbar kleinen Dampfdruck haben und die Gaslöslichkeit in den hochmolekularen Komponenten bei Drücken bis zu 0,1 MPa sehr klein sein. Daß letzte Forderung in der Regel leicht erfüllbar ist, zeigt sich am Beispiel der Löslichkeiten von Kohlendioxid bei 298,15 K und 0,1 MPa in einigen Alkanen.

Alkan	$x_{CO_2}\ 10^4$
Decan	125 (Lit. 65)
Heptadecan	117 (Lit. 64)
Dodecan	127 (Lit. 64)
Hexadecan	138 (Lit. 64)
Hexadecan	142 (Lit. 65)

Tab. 2 Löslichkeit von Kohlendioxid in n-Alkanen bei 298,15 K und 0,1 MPa

Hingegen ist der Dampfdruck der organischen Komponenten nur bei hochmolekularen Verbindungen hinreichend klein (67-69).

	p/Pa	
Decan	180	(Lit. 67)
Tridecan	5,25	(Lit. 67)
Hexadecan	0,13	(Lit. 66)
Hexadecan	0,18	(Lit. 68,69)
2-Methylnaphthalin	10,5	(Lit. 67)

Tab. 3 Dampfdrücke bei 298,15 K

Bei hohen Dampfdrücken der Systemkomponenten, insbesondere bei der Untersuchung von Phasengleichgewichten mit mehr als einer gasförmigen Komponente, muß die Gasphase der Probe gaschromatographisch analysiert werden. Die Apparatur, mit der Proben dieser Art aufgearbeitet werden können, zeigen die Abbildungen 8 und 9.

Zur Probennahme wird nach dem beschriebenen Spülen der Totvolumina und der Probenwege die Apparatur evakuiert und anschließend mit dem bei der gaschromatographischen Analyse benutzten Trägergas, in diesem Fall Helium, gefüllt. Nach Entnahme der Probe aus dem Autoklaven wird durch Öffnen der Ventile 6, 3 bzw. 4 Lösungsmittel in das Kapillarsystem gedrückt, bis die Kapillare innerhalb des Trenngefäßes in die austretende Lösung eintaucht und somit den Gasraum von dem Rohrleitungssystem abtrennt.

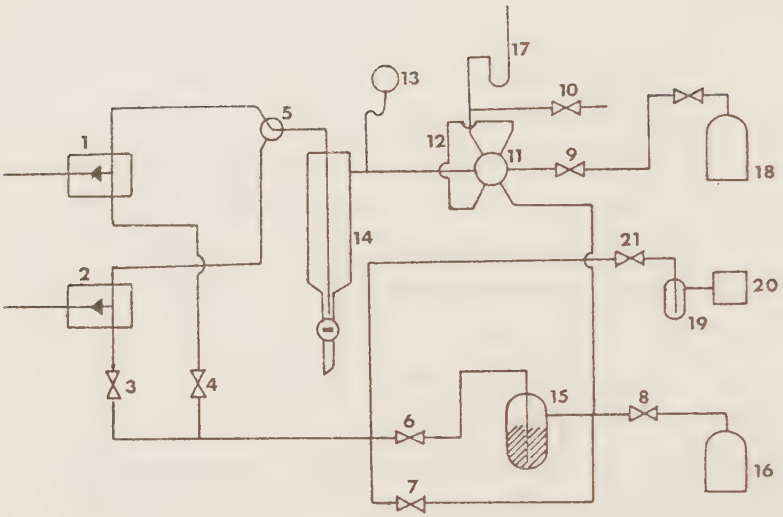


Abb. 8 Blockdiagramm der Probenaufarbeitung bei Anwesenheit niedrig siedender Substanzen

1, 2	Hochdruckfeindosierventile
3, 4	Absperrventile
5	3-Wege-Ventil
6-10	Absperrventile
11	6-Wege-Ventil
12	kalibriertes Volumen
13	Druckausgleichsgefäß
14	Trenngefäß
15	Lösungsmittel
16	Helium-Druckgasflasche
17	Manometer
18	Schwefelhexafluorid-Druckgasflasche
19	Kühlfalle
20	Vakuumpumpe
21,22	Absperrventile

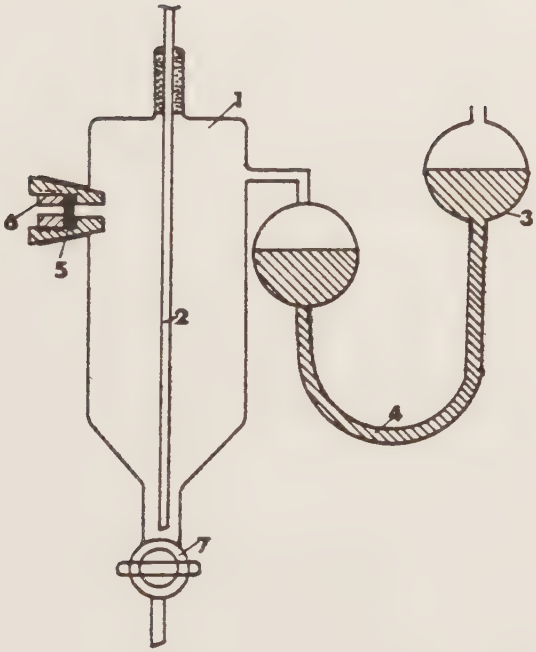


Abb. 9 Trenngefäß mit Druckausgleich

1 Gas- Flüssigkeitstrenngefäß

2 Stahlkapillare

3 Quecksilbergefülltes Druckausgleichsgefäß

4 Silikonschlauch

5 Septum

6 Druckschraube

7 Glashahn

Nunmehr wird durch Umschalten des Sechswege-Ventils 11 aus der Dosierschleife eine definierte Menge eines gasförmigen Standards der Probe zugeführt. Bei der Wahl dieses Standards ist auf eine geringe Löslichkeit in der flüssigen Phase der Probe zu achten. Um eine möglichst gute Nachweisbarkeit des Standards bei der gaschromatographischen Analyse mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors zu erhalten, wurde Schwefelhexafluorid benutzt. Die Menge des zugegebenen Standards ist durch pVT-Daten zugänglich. Durch Heben und Senken des mit Quecksilber gefüllten Druckausgleichgefäßes wird die Gasphase der Probe gut durchmischt, ein Teil mit einer medizinischen Injektionsspritze entnommen und gaschromatographisch analysiert. Zur Analyse hochmolekularer Komponenten in der flüssigen Phase der Probe wird, wie schon beschrieben, verfahren.

2.6.1 Kalibrierung des Volumens

Da die gasförmige Komponente der Probe mittels pVT-Daten bestimmt wurde, muß das Volumen der gesamten Probenapparatur bekannt sein. Die Bestimmung des Volumens erfolgt durch Entspannen einer bekannten Gasmenge in die evakuierte Apparatur, da ein direktes Auslitern nicht möglich ist. Zu diesem Zwecke wurde die Apparatur mit Helium gefüllt, der Druck gemessen und das durch Aus-

litern mit Quecksilber bekannte Kalibriervolumen abgesperrt. Nach dem Evakuieren der Apparatur und Öffnen des Ventils 12 ist aus der Druckdifferenz das Volumen der Apparatur zugänglich. Wie in Kapitel 2.6 erläutert, war die Einstellung eines Vordrucks von mindestens 10 Torr erforderlich. Mit den Gleichungen 2.6 und 2.7 sowie der Zustandsgleichung für ideale Gase folgt dann für das Volumen V_o

$$V_o = \frac{V_K(p_o - p_2) + 0{,}5\,\pi r^2(p_1^2 - p_2^2)}{p_2 - p_1} \qquad (2.9)$$

V_K = Kalibriervolumen

p_o = Druck in V_K

p_1 = Vordruck

p_2 = Enddruck nach der Entspannung

r = Innenradius des Quecksilber-Manometers (3 mm)

Die Drücke sind in mm Hg einzusetzen. Mit den, dem Anhang zu entnehmenden Meßdaten wurde das Volumen V_o zu

$$V_o = (86{,}6 \pm 0{,}2)\,cm^3$$

bestimmt. Für das Volumen der Dosierschleife ergab sich durch direktes Auslitern mit Quecksilber ein Wert von

$$V_{Dosierschleife} = (0{,}846 \pm 0{,}004)\,cm^3$$

2.7. Gaschromatographische Analyse

Die Analysen wurden an einem Gaschromatographen Sigma 2

sowie der Integrations- und Recheneinheit Sigma 10 der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Das Gerät ist mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor zur Analyse der Probengasphase sowie einem Flammenionisationsdetektor zur Analyse der flüssigen Phase ausgerüstet. Als Trägergas wurde Helium benutzt.

Da die Gasphase und die flüssige Phase der Probe getrennt untersucht wurden, war die Bestimmung der absoluten Massen der in der Probe enthaltenen Komponenten erforderlich. Um eine Absoluteichung der Detektoren sowie die Kenntnis der Probenvolumina zu vermeiden, wurden sämtliche Analysen mit inneren Standards versehen. Bei der Analyse der Gasphase wurde hierzu Schwefelhexafluorid auf Grund seiner hohen Wärmeleitfähigkeitsdifferenz zu Helium eingesetzt. Als Säule wurde eine 2 m lange gepackte Säule mit Porapak Q als stationärer Phase verwandt. Zur Kalibrierung des Wärmeleitfähigkeitsdetektors wurde an einer im Hause befindlichen und in (71) beschriebenen Gasmischapparatur Kohlendioxid-Schwefelhexafluorid-Mischungen bekannter Zusammensetzungen hergestellt. In einem Bereich von 10 - 500 relativen Flächeneinheiten des Detektorsignals konnte bei einer Standardabweichung von 4 % eine lineare Eichfunktion der Form

$$m_{CO_2} = m_{SF_6} \cdot R_F \cdot A_{CO_2}/A_{SF_6} \qquad (2.10)$$

m = Masse

R_F = Responsefaktor

A = Flächeneinheiten

benutzt werden. Die Verwendung einer nichtlinearen Eichfunktion erscheint auf Grund der hohen Standardabweichung handelsüblicher Wärmeleitfähigkeitsdetektoren wenig sinnvoll, da zur Reproduktion der Detektorsignale innerhalb einer Standardabweichung von ± 2 % eine Brückenstromkonstanz von ± 0,1 %, eine Trägergasmengenstromkonstanz von ± 0,3 % sowie eine Zelltemperaturkonstanz von ± 0,5 % erforderlich ist, die von handelsüblichen Geräten in der Regel nicht erfüllt wird (72).

Die Analysen wurden bei einer Temperatur des Einspritzblockes sowie des Detektors von 393 K, der Strömungsgeschwindigkeit von 80 ml min^{-1} Helium und einem Brückenstrom von 150 mA durchgeführt. Bei diesen Bedingungen betrug der Responsefaktor des Kohlendioxids 0,46 ± 0,02. Abbildung 10 zeigt ein typisches Chromatogramm der Probengasphase.

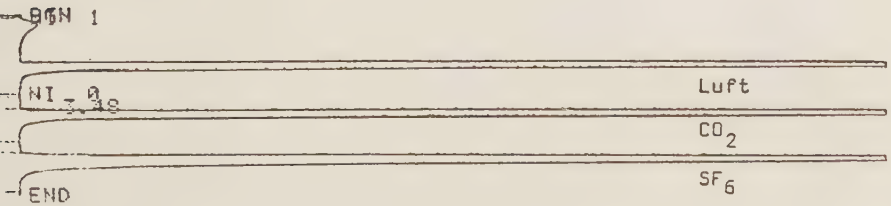


Abb. 10 Chromatogramm einer CO_2-SF_6-Mischung

Zur Analyse der flüssigen Probenphase wurde für die Systeme Kohlendioxid (CO_2) + Decan (C10) + 2-Methylnaphthalin (2MN) und Kohlendioxid (CO_2) + Tridecan (C13) + Hexadecan (C16) eine 10 m lange Stahlkapillarsäule mit OV 1 als stationärer Phase und für das System Kohlendioxid (CO_2) + Tridecan (C13) + 1-Hexadecanol (OH) eine 5 m lange Glaskapillarsäule mit OV 101 als stationärer Phase eingesetzt. Von der Benutzung gepackter Säulen ist abzuraten, da bei dem hohen Lösungsmittelanteil der Probe sowie der mäßigen Trennleistung gepackter Säulen ein nicht vertretbar starkes tailing des Lösungsmittelpeaks auftritt. Bei Verwendung von Kapillarsäulen ist allerdings innerhalb des Splitters eine Separation der Probe, die aus Komponenten sehr unterschiedlicher Dampfdrücke besteht, unvermeidbar. Dieser Effekt macht den Einsatz mehrerer innerer Standards erforderlich, wobei der jeweilige Standard eine möglichst gleichhohe Siedetemperatur wie die betreffende Probenkomponente aufweisen sollte. Es wurden daher folgende Standard-Probenkombinationen benutzt: Undecan - Decan, Tetradecan - 2-Methylnaphthalin, Dodecan - Tridecan, Pentadecan - Hexadecan und Heneicosan - 1-Hexadecanol. Als Eichfunktion kann mit einem Fehler von 2 % im Bereich von 5 - 500 relativen Flächeneinheiten des Flammenionisationsdetektors die lineare Funktion

$$m_i = m_{St} \cdot R_{F_i} \cdot A_i / A_{St} \qquad (2.11)$$

m_i = Masse der Komponente i

m_{St} = Masse des Standards

A_i = Fläche der Komponente i

A_{St} = Fläche des Standards

R_{F_i} = Responsefaktor der Komponente i

benutzt werden. Einen Überblick der Analysenbedingungen zeigt Tabelle 4.

	CO_2 + C10 + 2 MN	CO_2 + C13 + C16	CO_2 + C13 + OH
Injector-temperatur/K	523	523	573
Detektor-temperatur/K	523	523	573
Ofen-temperatur/K	373	423	403
1. isotherme Phase/min	0	11	5
Aufheiz-rate/K min^{-1}	10	40	40
Ofenend-temperatur/K	453	463	473
2. isotherme Phase/min	4	10	12
Gesamtzeit/min	12	22	19
R_FC10	0,93 ± 0,02	---	---
R_F2MN	0,99 ± 0,02	---	---
R_FC13	---	1,01 ± 0,02	1,01 ± 0,02
R_FC16	---	0,99 ± 0,02	---
R_FOH	---	---	1,13 ± 0,02

Tab. 4 Analysenbedingungen und Responsefaktoren

Typische Chromatogramme sind in Abbildungen 11 - 13 dargestellt.

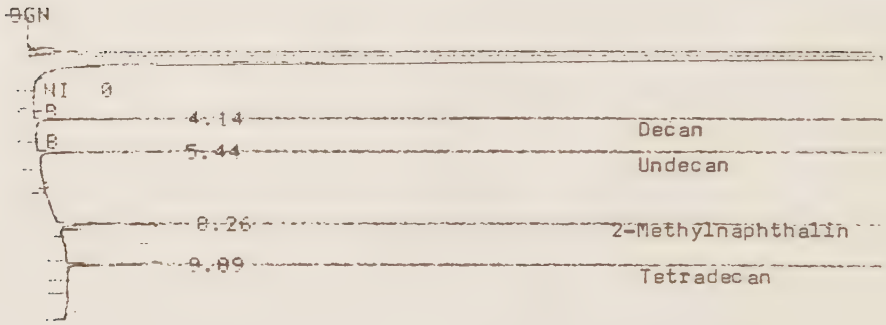


Abb. 11 Chromatogramm des Systems CO_2 + C1. + 2MN

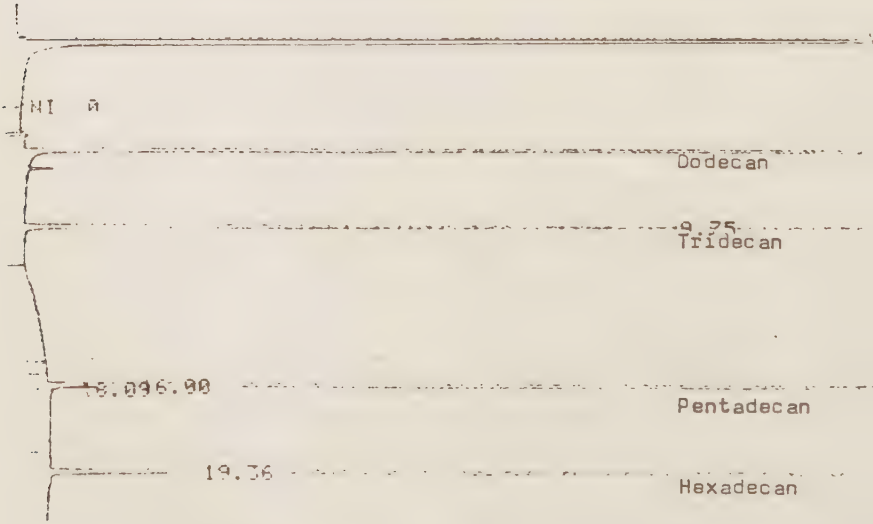


Abb. 12 Chromatogramm des Systems CO_2 + C13 + C16

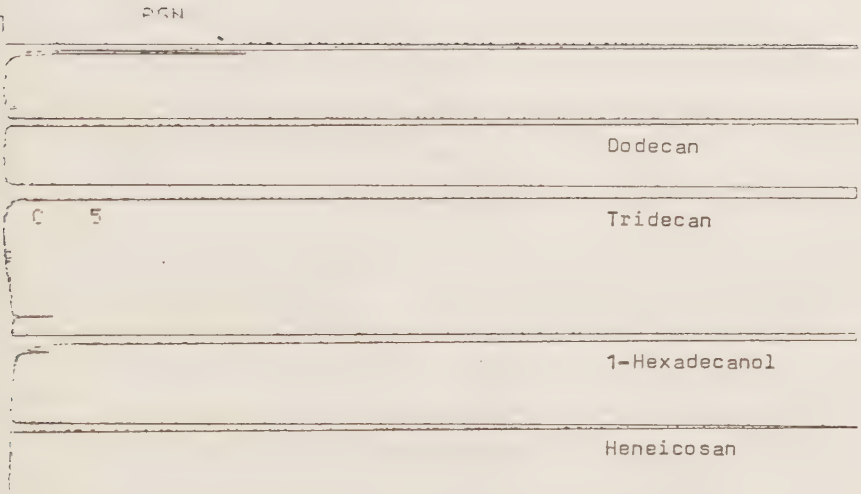


Abb. 13 Chromatogramm des Systems CO_2 + C13 + OH

Wie an Hand der Responsefaktoren ersichtlich ist, tritt bei einer Massenbestimmung durch quantitative gaschromatographische Analyse ein Fehler von ca. 4 % auf. Zurückzuführen ist dieser Fehler auf Unsicherheiten bei der Erkennung des Peakendes durch den elektronischen Integrator sowie auf eine Grundliniendrift. Bei einer gaschromatographischen Trennung mittels eines Temperaturprogrammes ist daher in besonderem Maße darauf zu achten, daß das Peakende nicht in die Aufheizperiode fällt. Unter dem Einfluß einer Grundliniendrift oder

dem Auftreten relativ kleiner Peaks am Anfang oder Ende des Hauptpeaks kann der Fehler auf Werte bis zu 20 % ansteigen. Schwierigkeiten dieser Art treten besonders im Zusammenhang mit der schlechten Trennleistung gepackter Säulen oder bei hohen Temperaturen des Einspritzblockes durch Abgabe von Weichmachern des Septums auf. Durch den Einsatz eines Septum-Swingers, der ähnlich einem Ventil die Verbindung zwischen Einspritzblock und Septum nur für die Probenaufgabe freigibt, können diese Störungen beseitigt werden. Auf Grund der sehr kurzen Verweilzeit der Probe innerhalb des Einspritzblockes konnten Pyrolyseerscheinungen bei den untersuchten Substanzen nicht beobachtet werden. Für die Alkane dürfte die Grenze der quantitativen Gaschromatographie bei einer Kohlenstoffanzahl von 30 bis 35 liegen. Sollen Substanzen höherer Molmassen untersucht werden, so ist zur Durchführung der Analysen die Verwendung eines Flüssigchromatographen oder Massenspektrometers anzuraten (61).

2.8 Durchführung der Messung

Zur Bestimmung des Phasengleichgewichtes ist die Messung an einem Punkt zu beginnen, dessen Kohlendioxidmolenbruch unterhalb der kritischen Konzentration liegt. Bei

gefülltem Autoklaven kann durch Ablassen eines Teils des Systems und erneuter Zugabe von Kohlendioxid die kritische Konzentration ermittelt werden. An Hand eines isothermen p(x)-Diagrammes einer binären Mischung soll dies in Abbildung 14 näher erläutert werden.

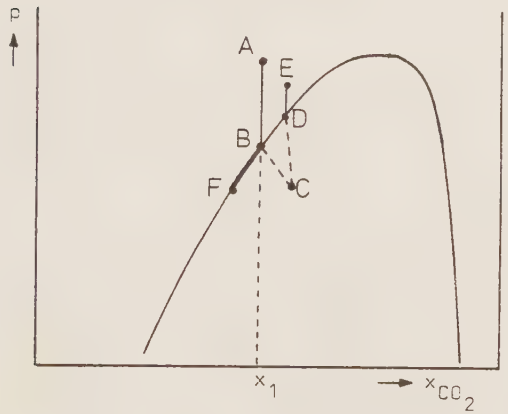


Abb. 14 Veranschaulichung der Konzentrationseinstellung

Ausgehend von Punkt A mit dem Kohlendioxidmolenbruch x_1 wird durch Öffnen des Probennahmeventils für die untere Phase das System bis zum Erreichen der Mischungslücke in Punkt B abgelassen. Bei weiterer Druckreduzierung durch

Ablassen der jetzt "flüssigen" Phase verändert sich die Konzentration dieser Phase entlang der Linie BF und der Gesamt-Kohlendioxidmolenbruch entlang der Linie BC. Die Änderung der p(x)-Kurve infolge der Druckabnahme wird zur Vereinfachung nicht berücksichtigt. Wird nunmehr frisches Kohlendioxid aufgedrückt, verändert sich der Kohlendioxidmolenbruch entlang der Linie CDE, wobei die Koexistenzkurve bei höherem Druck durchschritten wird.

Liegt eine ternäre Mischung vor, so tritt je nach Lage der Konnoden eine Änderung des Molenbruchverhältnisses der hochmolekularen Komponenten auf.

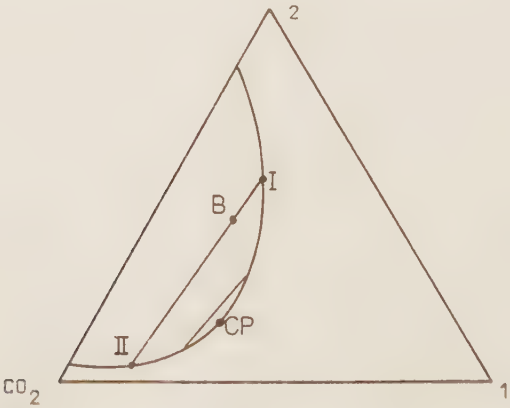


Abb. 15 Veranschaulichung der Konzentrationsänderung bei Systementnahme

Wie aus Abbildung 15 ersichtlich ist, würde bei Eintreten in die Mischungslücke im Punkt B die flüssige Phase der Zusammensetzung I entstehen. Durch Ablassen dieser Phase verarmt das System an Substanz 2 und nähert sich der kritischen Konzentration der ternären Mischung. In der dreidimensionalen Erweiterung der Abbildung 14 für ternäre Mischungen (Abbildung 16) ist der Punkt D daher zu einem höheren x_2/x_1-Verhältnis verschoben.

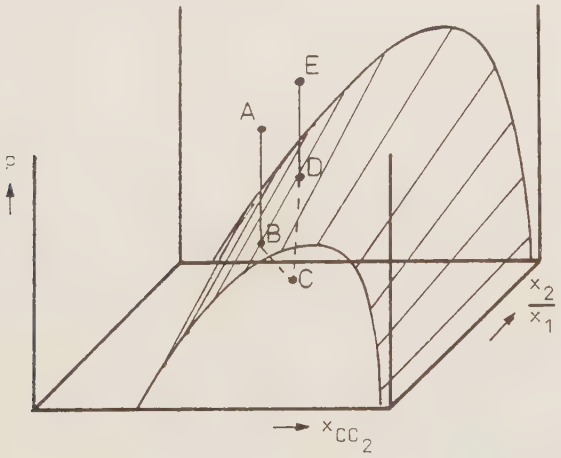


Abb. 16 Veranschaulichung der Konzentrationseinstellung in ternären Mischungen

Zur praktischen Durchführung kann die Menge der in den Autoklav zu füllenden hochmolekularen Komponentenmischung mit der Dichteabhängigkeit des Kohlendioxids als Funktion des Druckes und der Temperatur unter Vernachlässigung der Kompressibilität der organischen Komponenten sowie des Exzessvolumens der Mischung näherungsweise berechnet werden. Die zur Zeit wohl beste Zustandsgleichung des Kohlendioxids findet sich in (74). Hierbei wird die Kenntnis des Phasengleichgewichtes der binären Mischungen allerdings vorausgesetzt. Sind binäre Daten nicht verfügbar, so sollte mit einem Kohlendioxidmolenbruch von ca. 0,5 begonnen werden.

Nach Einfüllen der Mischung und Verschließen des Autoklaven wird dieser über das Hochdruckventil zur Probennahme aus der oberen Phase evakuiert und anschließend mit Kohlendioxid gefüllt. Enthält die Mischung Komponenten höherer Dampfdrücke, so kann durch mehrmaliges Aufdrücken und anschließendes Abblasen von Kohlendioxid die Luft entfernt werden. Bei Kenntnis der binären Systemdaten wird jetzt weiteres Kohlendioxid mittels des Kompressors bis zu einem im einphasigen Bereich liegenden Druck aufgedrückt. Sind binäre Daten nicht verfügbar, muß der Druck schrittweise, unter Beobachtung des Systems, erhöht werden. Ist der einphasige Bereich

entsprechend des Punktes A in Abbildung 16 erreicht, kann, wie erläutert, durch Ablassen eines Teils des Systemes und erneutes Aufdrücken die kritische Konzentration ermittelt werden. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt dann durch Probenahme aus dem einphasigen Bereich. Zur Vermessung der gesamten Mischungslücke wird schrittweise eine Druckerniedrigung durch Ablassen des Systems durchgeführt. Nach Erreichen des Phasengleichgewichtes wird der Rührer ausgeschaltet, die Trennung der Phasen abgewartet und die Proben, wie erläutert, entnommen.

2.9 Substanzen

Zur Reinigung des von der Fa. Agefko bezogenen Kohlendioxids (99,9 %) wurde zwischen Druckflasche und Kompressor eine Oxisorb-Patrone der Firma Messer-Griesheim geschaltet. In dem so gereinigten Kohlendioxid konnten die Hauptverunreinigungen Sauerstoff und Wasser gaschromatographisch nicht mehr nachgewiesen werden. Die von der Firma Fluka in der Reinheit "puriss" (99 %) bezogene Alkane sowie der Alkohol wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Das 2-Methylnaphthalin wurde durch zweimalige Vakuumsublimation gereinigt.

3. Meßergebnisse

3.1 Testmessung

Nach umfangreichen Vorversuchen zur Überprüfung des Probennahmesystems auf die Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse wurde als ternäres Testsystem die flüssige Phase des von Kulkarni et al (44) publizierten Systems Kohlendioxid (CO_2) + Decan (C10) + 2-Methylnaphthalin (2MN) vermessen. In den Abbildungen 17 und 18 sowie in Tabelle 5 sind die Ergebnisse dargestellt. Innerhalb der Fehlergrenze konnte eine hervorragende Übereinstimmung gefunden werden.

p/MPa	x_{CO_2}	x_{2MN}
2,5	0,170	0,609
2,5	0,159	0,601
2,5	0,163	0,613
4,1	0,241	0,541
4,1	0,269	0,543
4,1	0,251	0,531
6,2	0,410	0,438
6,2	0,401	0,446
6,2	0,404	0,443

Tabelle 5 Zusammensetzung der flüssigen Phase des Systems CO_2 + C10 + 2-MN bei 323,15 K und dem Massenverhältnis m_{2MN}/m_{C10} von 3,04

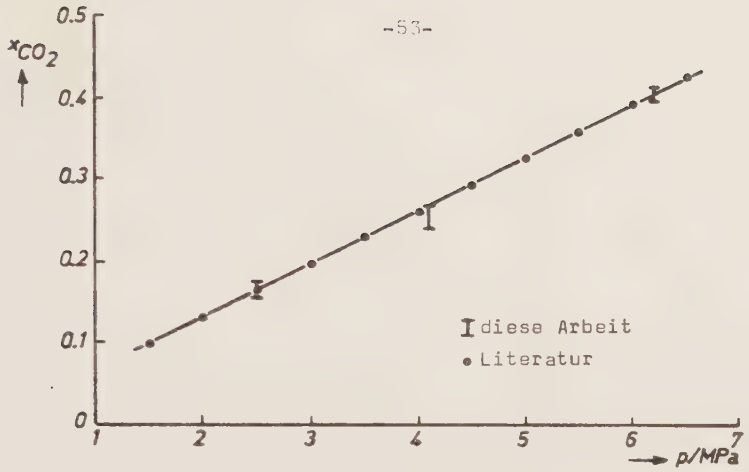


Abb. 17 $p(x^1_{CO_2})$-Diagramm des Systems Kohlendioxid + Decan + 2-Methylnaphthalin

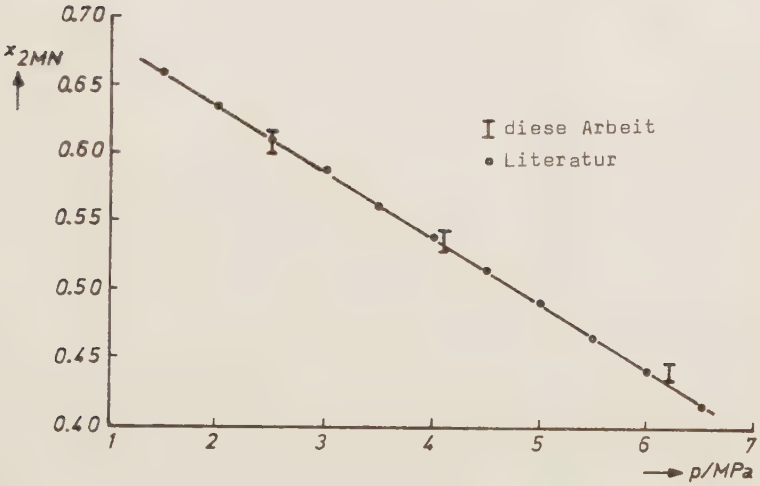


Abb. 18 $p(x^1_{2MN})$-Diagramm des Systems Kohlendioxid + Decan + 2-Methylnaphthalin

3.2 Das System Kohlendioxid (CO_2) + Tridecan (C13) + Hexadecan (C16)

Die Meßergebnisse sind im Anhang in den Tabellen 12 - 14 aufgeführt.

Nach dem beschriebenen Verfahren wurden die, im folgenden dargestellten, isothermen Kurven des Kohlendioxidkonzentrationsverlaufes in Abhängigkeit vom Druck aufgenommen. Sie stellen Phasengrenzkurven zwischen dem homogenen und dem heterogenen Bereich dar. Innerhalb der Kurven sind zwei Phasen stabil, außerhalb nur eine fluide. Für Kurven dieser Art hat sich der Begriff des Gas-Flüssig-Gleichgewichtes eingebürgert, obwohl korrekterweise von Fluidgleichgewichten gesprochen werden sollte.

In der Darstellung des Phasenverhaltens der Mischungen durch $p(x_i)$-Diagramme sind die Kurven stark in Richtung des reinen Kohlendioxids verzerrt. Eine detailliertere Wiedergabe des Phasenverhaltens wird durch Substitution des Molenbruches gegen den Massenbruch w erreicht. In Abbildung 19 und 20 ist zum Vergleich dieselbe Meßreihe als $p(x_{CO_2})$ und $p(w_{CO_2})$-Diagramm gezeigt. Zur graphischen Darstellung der Ergebnisse wird daher dem Massenbruch der Vorzug gegeben.

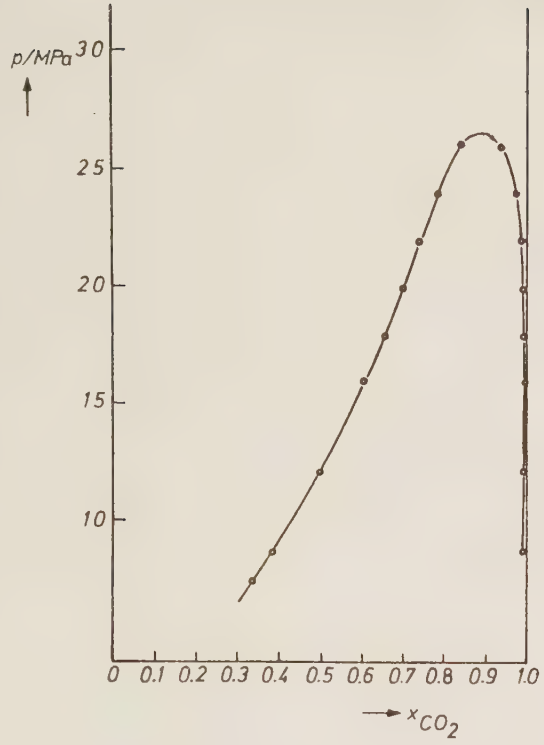


Abb. 19 $p(x_{CO_2})$-Diagramm des Systems Kohlendioxid + Tridecan + Hexadecan

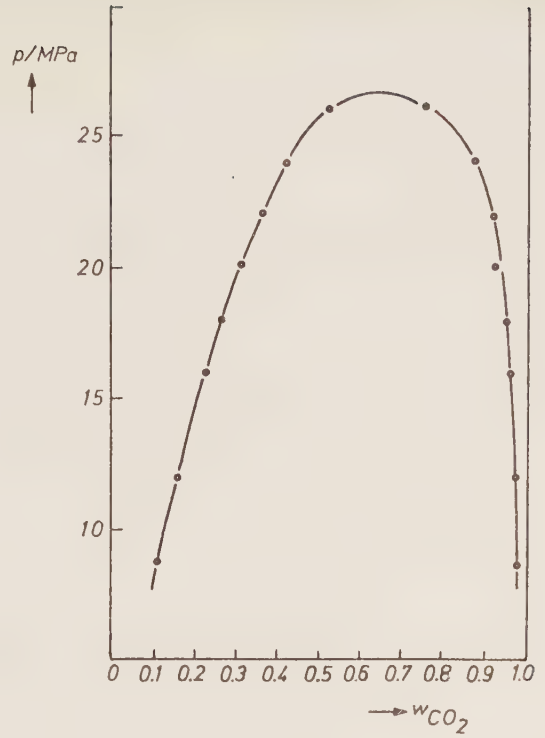
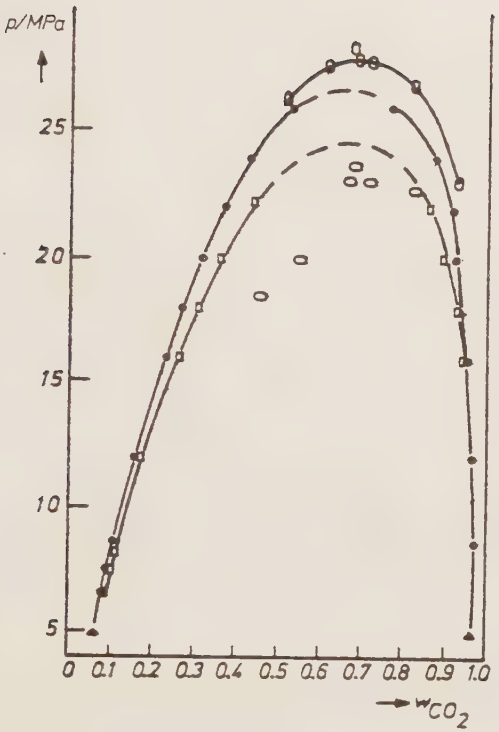


Abb. 20 $p(w_{CO_2})$-Diagramm des Systems Kohlendioxid + Tridecan + Hexadecan

Das Phasenverhalten bei 423,4 K für verschiedene Massenbruchverhältnisse der organischen Komponenten ist in Abbildung 21 wiedergegeben. Hier sind zu den eigenen Messungen an den ternären Mischungen noch Ergebnisse der binären Systeme Kohlendioxid + Tridecan sowie Kohlendioxid + Hexadecan aus Arbeiten von Alwani (75) und Sebastian et al (76) eingetragen. Auffallend ist das Zusammenlaufen der Phasengrenzkurven aller Mischungen mit abnehmenden Druck, die bei 5 MPa mit den Daten der binären Mischung identisch werden. Die kritischen Drücke der ternären Mischungen, die zwischen denen der binären Mischungen liegen, wurden im Rahmen dieser Arbeit nur näherungsweise bestimmt.

Ein Maß für das Vermögen einer Substanz, in die Gasphase überzugehen, stellt der K-Wert dar. Für die Alkane Tridecan und Hexadecan ist dies für eine Mischung in Abbildung 22 als Funktion des Druckes gezeigt, wobei $K = x_i^g/x_i^l \approx w_i^g/w_i^l$ ist. Der K-Wert nimmt bei steigendem Druck zu und wird beim Durchschreiten des kritischen Punktes gleich 1.

In den Abbildungen 23 - 25 ist die Mischungslücke mittels des Gibbs'schen Phasendreiecks für einige Drücke gezeigt. Eine vollständige Sammlung befindet sich im Anhang. Innerhalb des von den Kurven umschlossenen Teils liegt das



- • w_{13}/w_{16} = 0,149
- ▫ w_{13}/w_{16} = 2,99
- 0 binär CO_2 + C16 (75)
- o binär CO_2 + C13 (75)
- △ binär CO_2 + C16 (76)

Abb. 21 $p(w_{CO_2})$-Diagramm des Systems Kohlendioxid + Tridecan + Hexadecan bei 423,4 K

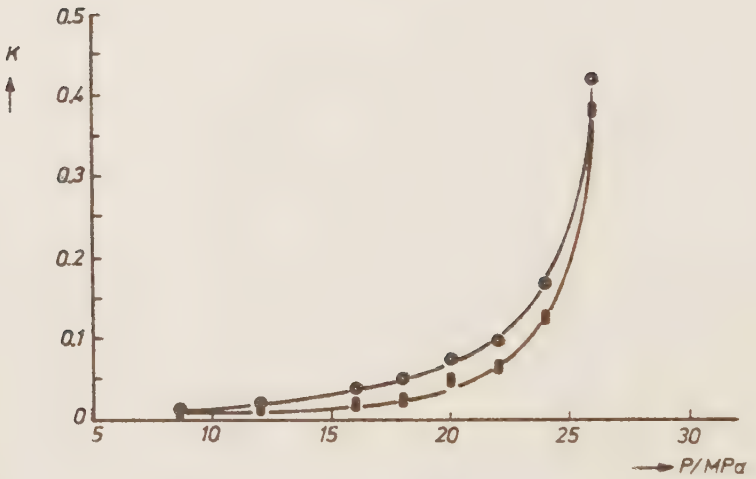


Abb. 22 K-Wert als Funktion des Druckes des Systems Kohlendioxid + Tridecan + Hexadecan bei 423,4 K (w_{C13}/w_{C16} = 0,149)

⊙ K-Werte des Tridecans

▮ K-Werte des Hexadecans

System zweiphasig, außerhalb einphasig vor. Bei dem niedrigen Druck von 8,6 MPa (Abb. 23) sind die Alkane vollständig ineinander mischbar, während sie mit Kohlendioxid entsprechend der eingezeichneten Kurven teilweise mischbar sind. Durch die schlechte Löslichkeit der organischen Komponenten mit dem Kohlendioxid füllt die Mischungslücke das Phasendreieck fast vollständig aus. Die Verbindungslinien koexistierender Phasen, Konnoden genannt, laufen in die Spitze des reinen Kohlendioxids, womit eine Trennung der betreffenden Alkane bei diesem Druck nicht möglich ist.

Bei dem höheren Druck von 18 MPa (Abb. 24) ist die Mischungslücke deutlich kleiner geworden. Zu bemerken ist, daß die Löslichkeit des Kohlendioxids in den Alkanen erheblich mehr zugenommen hat als dies umgekehrt der Fall ist. Die Verlängerung der Konnoden schneidet wieder die Ecke des reinen Kohlendioxids. Eine Trennung der Alkane ist somit nicht möglich.

In Abbildung 25 ist bei dem Druck von 26 MPa der kritische Druck für tridecanreiche Mischungen überschritten, womit Tridecan und Kohlendioxid nunmehr in jedem Verhältnis miteinander mischbar sind. Die bei niedrigem Druck bandförmige Mischungslücke hat sich zu einer Halbinsel zusammengezogen. Bei weiterer Drucker-

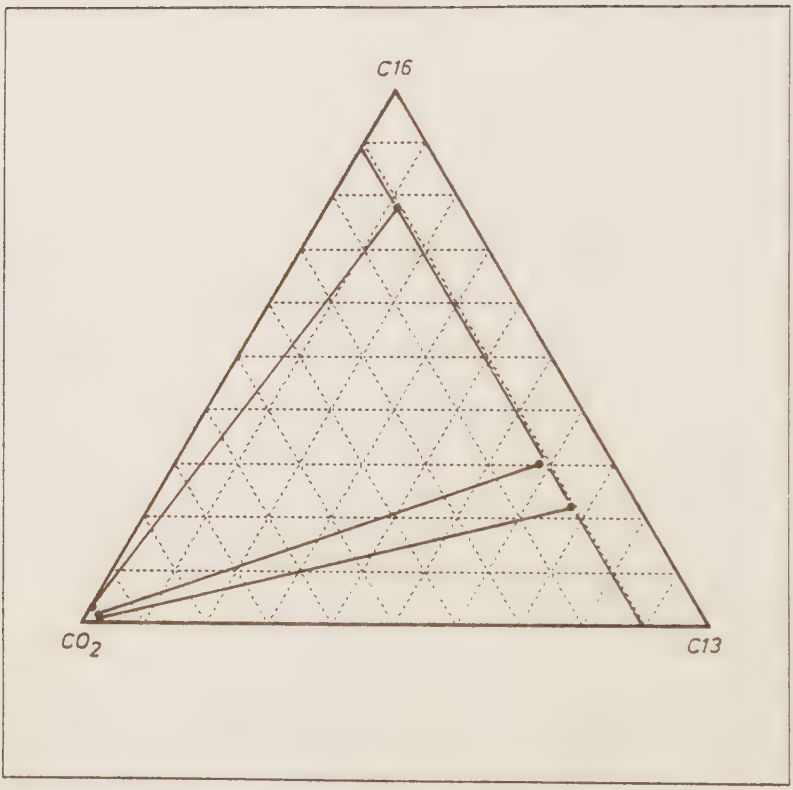


Abb. 23 Gibbs'sches Phasendiagramm des Systems Kohlendioxid + Tridecan + Hexadecan bei 8,6 MPa und 423,4 K

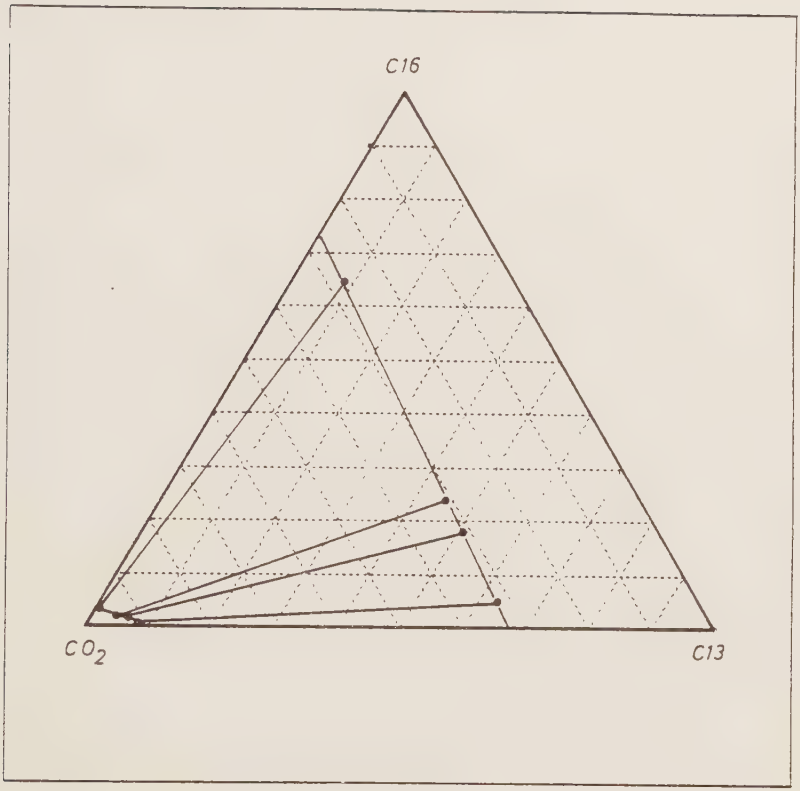


Abb. 24 Gibbs'sches Phasendiagramm des Systems Kohlendioxid + Tridecan + Hexadecan bei 18 MPa und 423,4 K

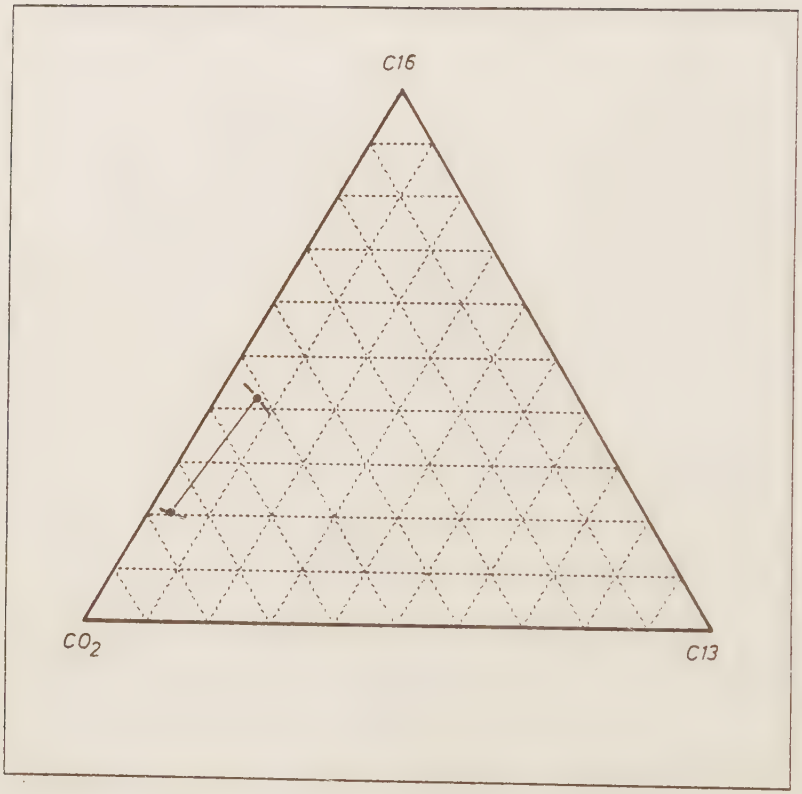


Abb. 25 Gibbs'sches Phasendiagramm des Systems Kohlendioxid + Tridecan + Hexadecan bei 26 MPa und 423,4 K

höhung wird die Mischungslücke laufend kleiner, um bei dem kritischen Druck der binären Mischung zu verschwinden. Die Konnode weist auch hier auf die Spitze des reinen Kohlendioxids, womit eine Trennung der Alkane durch Fluidextraktion bei 423,4 K nicht möglich ist.

Einen vollständigen Überblick des Phasenverhaltens bei 423,4 K zeigt Abbildung 26. Hier ist das isotherme $p(w_i)$-Verhalten in einer dreidimensionalen Darstellung wiedergegeben. Man sieht deutlich die Verkleinerung der Mischungslücke mit steigendem Druck. Die gestrichelte Kurve entspricht der kritischen Kurve der ternären Mischungen. Sie kann aus den erläuterten Gründen nur schematisch wiedergegeben werden. Die geschlossenen Kurven an der Vorderkante bzw. der hinteren linken Kante stellen die Mischungslücke der binären Mischungen dar. Ihr Verlauf in der Nähe des kritischen Punktes ist einer Arbeit von Alwani (75) entnommen.

Ein der Lage der Konnoden entsprechendes Bild muß der Trennfaktor $\alpha_{C13/C16} = (w^g_{C13}/w^l_{C13})/(w^g_{C16}/w^l_{C16})$ aufweisen. Wie den Tabellen 15 - 17 im Anhang zu entnehmen ist, nimmt der Trennfaktor bei mittlerem Druck Werte um 1,5 an und fällt bei den jeweils höchsten gemessenen Drücken nahe dem kritischen Druck auf einen Wert von 1 ab. An dieser Stelle muß erwähnt werden, daß genaue Werte

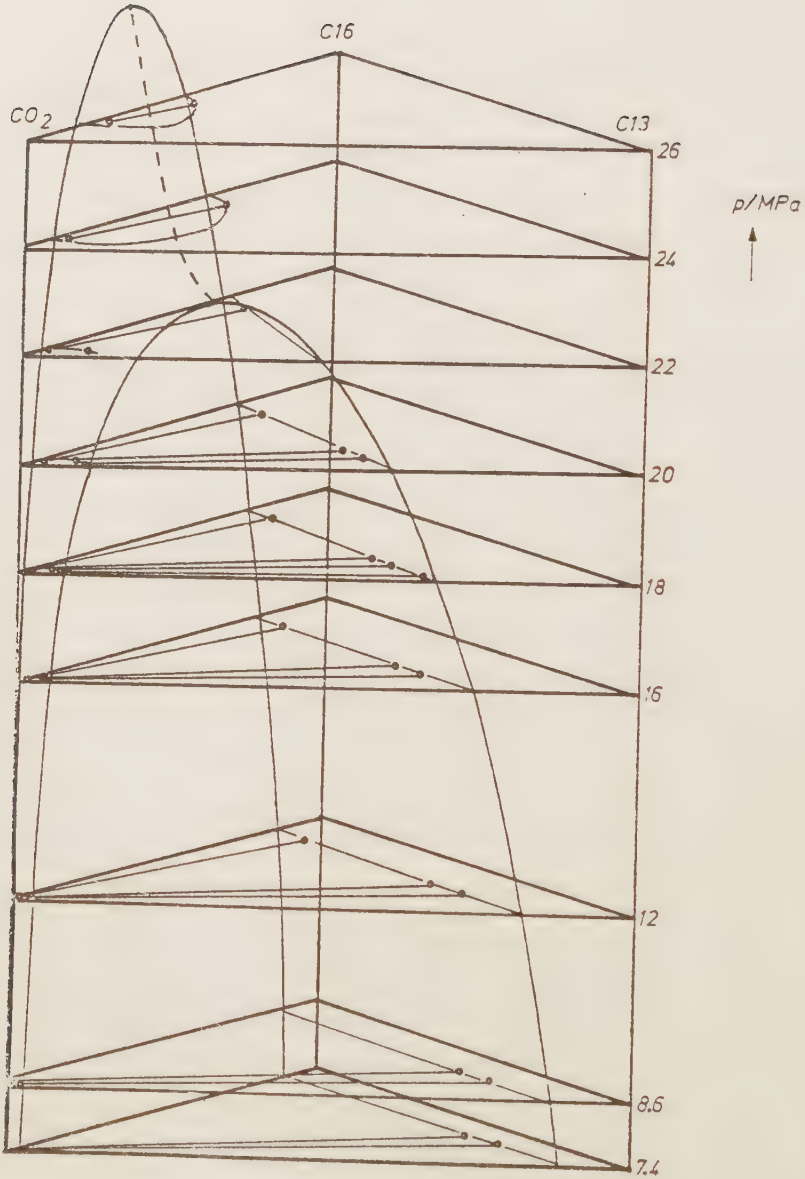


Abb. 26 p(w)-Diagramm des Systems Kohlendioxid + Tridecan + Hexadecan

für den Trennfaktor an Systemen mit hochmolekularen Bestandteilen äußerst schwierig zu bestimmen sind, da er durch Fehlerfortpflanzung mit dem vierfachen Fehler des Molenbruches behaftet ist.

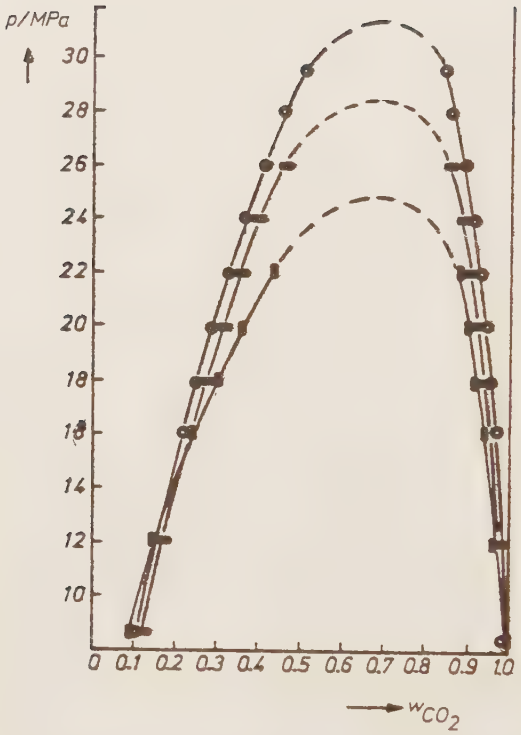
3.3 Das System Kohlendioxid (CO_2) + Tridecan (C13) + 1-Hexadecanol (OH)

Die Meßergebnisse sind im Anhang den Tabellen 18 - 20 zu entnehmen.

In Abbildung 27 ist das Phasenverhalten des Systems bei 423,4 K für verschiedene Massenbruchverhältnisse der organischen Komponenten wiedergegeben. Die Phasenkurven vereinigen sich bei niedrigen Drücken, wie dies schon an dem System CO_2 + C13 + C16 beobachtet wurde, während die kritischen Drücke der ternären Mischungen über dem einer binären CO_2 + C13-Mischung liegen.

Der K-Wert ist in Abbildung 28 für eine Mischung dargestellt. Wie erläutert, strebt er mit steigendem Druck den Wert von 1 an.

Die Diagramme 29 - 32 zeigen das Phasenverhalten in den Gibbs'schen Phasendreiecken bei 423,4 K für einige ausgewählte Drücke. Bei dem Druck von 16 MPa in Abbildung 29



- w_{C13}/w_{OH} = 2,05
- w_{C13}/w_{OH} = 0,731
- w_{C13}/w_{OH} = 0,26

Abb. 27 $p(w_{CO_2})$-Diagramm des Systems Kohlendioxid + Tridecan + 1-Hexadecanol bei 423,4 K

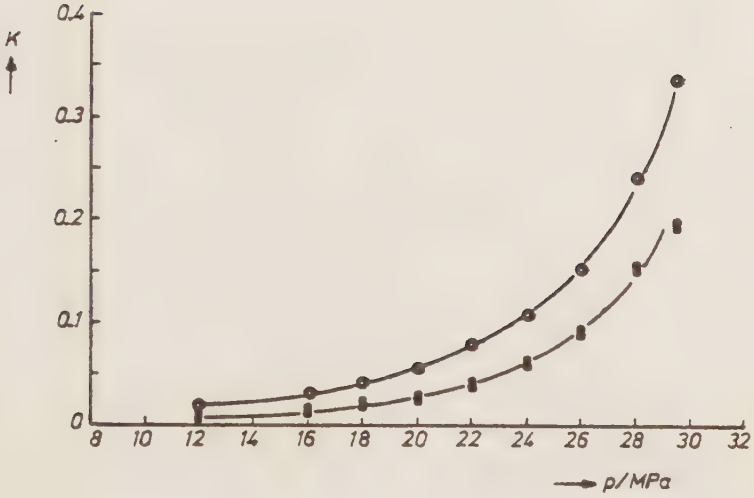


Abb. 28 K-Wert als Funktion des Druckes des Systems Kohlendioxid + Tridecan + 1-Hexadecanol bei 423,4 K (w_{C13}/w_{OH} = 0,26)

● K-Werte des Tridecans

▮ K-Werte des 1-Hexadecanols

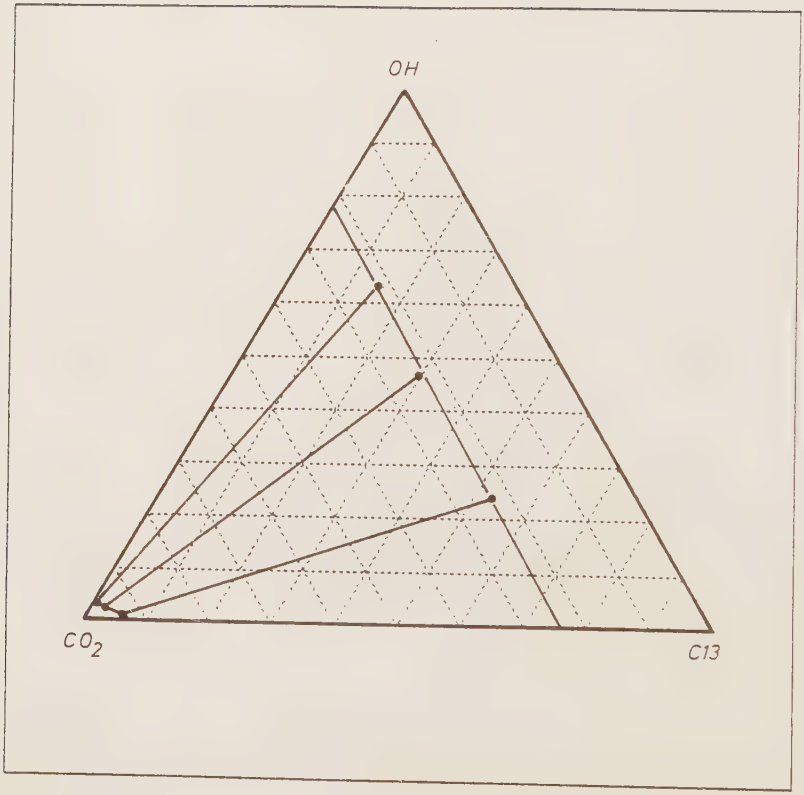


Abb. 29 Gibbs'sches Phasendiagramm des Systems Kohlendioxid + Tridecan + 1-Hexadecanol bei 16 MPa und 423,4 K

ist wieder die vollständige Mischbarkeit der organischen Komponenten sowie die Mischungslücke mit dem Kohlendioxid zu sehen. Die Verlängerung der Konnoden schneidet nicht mehr die Ecke des reinen Kohlendioxids, sondern verläuft durch die CO_2-C13-Kante des Diagramms. Dies entspricht einer Anreicherung des Alkans in der Gasphase.

Die Verkleinerung der Mischungslücke mit dem Druckanstieg auf 18 MPa zeigt Abbildung 30. Aus der Lage der Konnoden folgt wieder eine Tridecan-Anreicherung in der Gasphase.

Bei 22 MPa ist in Abbildung 31 eine Einschnürung der Mischungslücke auf der Tridecanreichen Seite zu sehen. Bezüglich der Konnodenlage ist das Bild erhalten geblieben.

In Abbildung 32 hat sich bei 26 MPa die Mischungslücke zu einer Halbinsel zusammengezogen, die bei weiterer Druckerhöhung verkleinert wird, um bei dem kritischen Druck der binären Mischung zu verschwinden.

Eine dreidimensionale Übersicht des Phasenverhaltens bei 423,4 K zeigt Abbildung 33. Die auf der Vorderseite des Diagramms abgebildete Koexistenzkurve der binären

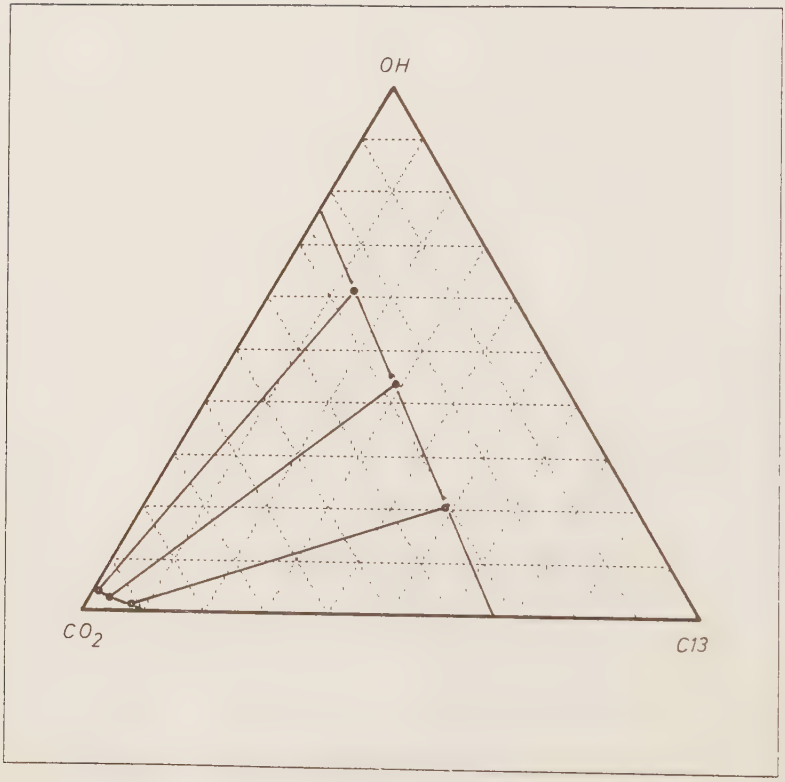


Abb. 30 Gibbs'sches Phasendiagramm des Systems Kohlendioxid + Tridecan + 1-Hexadecanol bei 18 MPa und 423,4 K

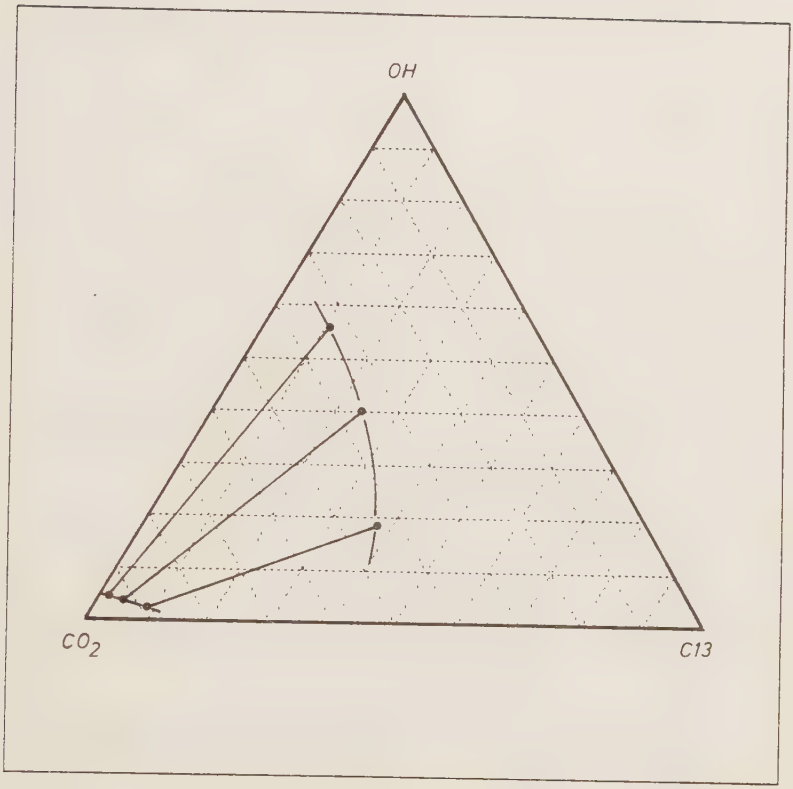


Abb. 31 Gibbs'sches Phasendiagramm des Systems Kohlendioxid + Tricosan + 1-Hexadecanol bei 22 MPa und 423,4 K

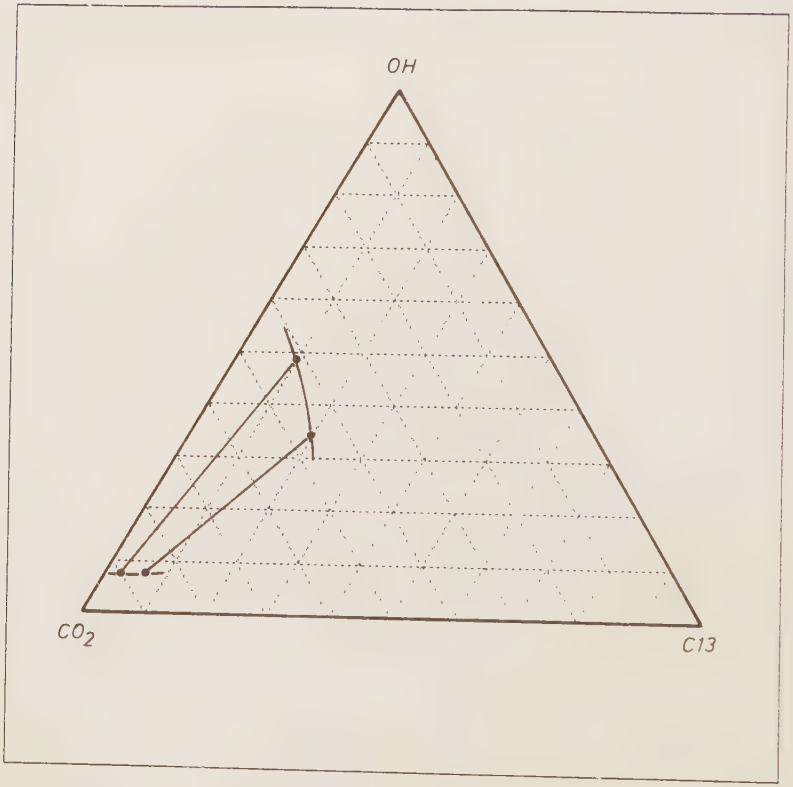


Abb. 32 Gibbs'sches Phasendiagramm des Systems Kohlendioxid + Tridecan + 1-Hexadecanol bei 26 MPa und 423,4 K

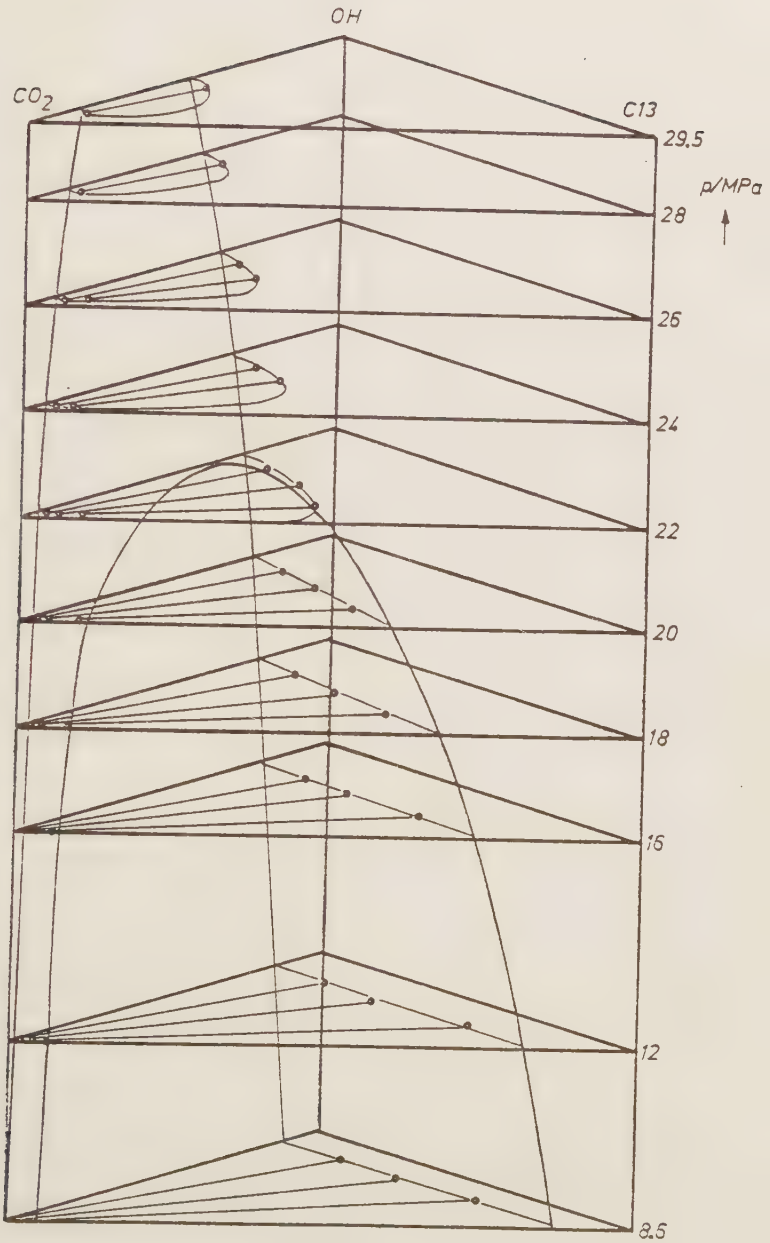


Abb. 33 p(w)-Diagramm des Systems Kohlendioxid + Tridecan + 1-Hexadecanol

Mischung entspricht der in Abbildung 26. Der Verlauf der Koexistenzkurve des zweiten binären Systems ist nur schematisch wiedergegeben, da die binären Daten nicht verfügbar sind.

Entsprechend des Konnodenverlaufes erreicht der Trennfaktor $\alpha_{C13/C16}$ bei 423,4 K in diesem System Werte zwischen 2 und 2,5, wobei bezüglich der Fehlerbreite das schon gesagte gilt. Wie in der Kohlendioxid + n-Alkanmischung nimmt auch hier die Löslichkeit der organischen Komponenten mit steigendem Druck zu, während der Trennfaktor abnimmt. Oberhalb des kritischen Druckes der Mischung sind die organischen Komponenten in jedem Verhältnis mit Kohlendioxid mischbar.

4. Diskussion

4.1 Thermodynamische Betrachtung

Die Gleichgewichtszusammensetzung sowie die Stabilität einer Mischung gegenüber dem Zerfall in mehrere Phasen hängt von den intensiven Variablen Temperatur, Druck und den Konzentrationen der an der Mischung beteiligten Komponenten ab. Für ein heterogenes Phasengleichgewicht mit P Phasen und N Komponenten müssen dabei folgende Gleichgewichtsbedingungen erfüllt sein (77).

$$T' = T'' = \dots = T^P = T \tag{3.1}$$

$$p' = p'' = \dots = p^P = p \tag{3.2}$$

$$\mu_i' = \mu_i'' = \dots = \mu_i^P = \mu_i \tag{3.3}$$

Entsprechend gilt bei einer Änderung des Druckes und der Temperatur:

$$dT' = dT'' = \dots = dT^P = dT \tag{3.4}$$

$$dp' = dp'' = \dots = dp^P = dp \tag{3.5}$$

$$d\mu_i' = d\mu_i'' = \dots = d\mu_i^P = d\mu_i \tag{3.6}$$

Führt man zur Beschreibung des Systems als zentrale Größe die Helmholtzenergie $A(T,V,n_i)$ ein, so kann in Analogie zu einem von van Konynenburg (78) benutzten

Ansatz die Bildung der Mischung durch isotherme Expansion der reinen Komponenten, Mischen der als ideale Gase angenommenen Komponenten und anschließende isotherme Kompression betrachtet werden. Die Helmholtzenergie als extensive Zustandsfunktion ergibt sich damit als Summe der Einzelbeträge.

$$A = \sum_{i=1}^{N} n_i A_i^+(V_m^+,T) + RT \sum_{i=1}^{N} n_i \ln x_i - \int_{V^+}^{V} p\,dV \qquad (3.7)$$

Mit den Differentialbeziehungen (77)

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j(j\neq i)}} = \mu_i \qquad (3.8)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_i} = -p \qquad (3.9)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,n_i} = -S \qquad (3.10)$$

sind dann weitere wichtige thermodynamische Beziehungen zugänglich, mit denen Siedegleichgewichte, Flüssig-Flüssig-, Flüssig-Fluid- und "Gas-Gas"-Gleichgewichte beschrieben werden können. Zur Lösung des Integrals

in Gleichung 3.7 wird eine geeignete Zustandsfunktion der Mischung benötigt, deren Parameter durch Anwendung von Mischungsregeln aus den Zustandsgleichungen der reinen Stoffe gewonnen werden. Bei den zur Verfügung stehenden Zustandsgleichungen lassen sich drei Gruppen unterscheiden.

1. Volltheoretische Zustandsgleichungen, die sich durch wenige Parameter auszeichnen, sind unabhängig von klassischen thermodynamischen Betrachtungen aus Moleküldaten erstellt. Da den Parametern der Funktion eine unmittelbare physikalische Bedeutung zukommt, sind Gleichungen dieser Art auf andere Stoffe übertragbar. Auf Grund der sehr komplexen Zusammenhänge durch Mehrkörperwechselwirkungen stellt das häufig zitierte Lennard-Jones-12/6-Potential nur eine mehr oder weniger gute Näherung der realen intermolekularen Potentiale dar. Da zur Zeit nur für einige wenige Moleküle der tatsächliche Verlauf der Potentialkurve bekannt ist, liegt entsprechend wenig zu Phasengleichgewichtsberechnungen verwertbares Material vor.

2. Bei empirischen Zustandsgleichungen wird eine sehr hohe Genauigkeit erreicht, die allerdings mit einer großen Anzahl stoffspezifischer Parameter erkauft

wird. Da die Parameter nur bedingt physikalische Bedeutung haben, sind Gleichungen dieser Art nicht auf andere Stoffe übertragbar. Als einige der gebräuchlichsten empirischen Zustandsfunktionen sollen die Benedict-Webb-Rubin-Gleichung (79) mit acht Parametern zur Beschreibung unpolarer Gase und Flüssigkeiten bis zum ca. 1,8-fachen der kritischen Dichte sowie die Erweiterung von Starling und Han (80) und von Bender (81) mit 20 Konstanten erwähnt werden. Ferner sind hier die Zustandsgleichungen der IUPAC-Tabellenwerke (74,82,83) sowie Gleichungen für Stickstoff (84), Methan (85) und Argon (86) zu nennen.

3. Die semiempirischen Gleichungen basieren in ihrer grundlegenden Form auf theoretischen Überlegungen, wobei die Parameter an experimentelle Ergebnisse angepaßt werden. Die älteste Form dieser Funktionen, die van der Waals-Gleichung (87), liegt heute in mehreren Erweiterungen vor, von denen hier stellvertretend die Gleichungen von Redlich-Kwong (88), Redlich-Kwong-Soave (89), Zudkevitch und Joffe (90), Peng-Robinson (91) und de Santis (92) erwähnt seien. Eine neue semiempirische Zustandsgleichung mit drei anpassbaren Parametern bei Berücksichtigung dichteabhängiger innerer Freiheitsgrade sowie Dreikörper-

Wechselwirkungen und des "weichen" Abstoßungsverhaltens der Moleküle hat als Deiters-Gleichung (93,94) in der Literatur Eingang gefunden.

Eine weitere Möglichkeit der Beschreibung von Mischungen basiert auf der Verwendung von Aktivitätskoeffizienten in einem erweiterten Raoult'schen Gesetz. Die Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten von der Temperatur und der Zusammensetzung kann im einfachsten Fall durch den Porter'schen Ansatz oder Erweiterungen nach Redlich-Kister (95), Margules (96), van Laar (97) oder Wilson (98) sowie der NRTL (99) und UNIQUAC-Gleichung (100) berücksichtigt werden. Durch Vernachlässigung der Druckabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten sind diese Gleichungen allerdings nur bei niedrigen Drücken anwendbar.

Aussagen zur Stabilität eines Systems gegenüber dem Zerfall in mehrere Phasen können durch eine Betrachtung der Gibbs-Energie in Abhängigkeit der intensiven Variablen gemacht werden (77). Bei binären Systemen ist die Spinodalkurve durch den Vorzeichenwechsel der Krümmung der $G_m(x)$-Funktion gegeben.

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_i^2}\right)_{T,p} = 0 \qquad (3.11)$$

Durch die Einführung einer zusätzlichen Variablen bei ternären Mischungen muß die Krümmung der isothermen- isobaren $G_m(x_1,x_2)$-Fläche zu Stabilitätsaussagen herangezogen werden. Ein ternäres System ist bei konstantem Druck und konstanter Temperatur einphasig stabil wenn

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2 G_m}{\partial x_2^2} \end{vmatrix} \equiv D > 0 \qquad (3.12)$$

ist. Daraus folgt, daß auch die Hauptminoren bzw. alle Diagonalglieder der Determinante positiv sein müssen.

$$\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1^2} \frac{\partial^2 G_m}{\partial x_2^2} - \left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1 \partial x_2}\right)^2 > 0 \qquad (3.13)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1^2}\right)_{T,p} > 0 \qquad (3.14)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_2^2}\right)_{T,p} > 0 \qquad (3.15)$$

Mit der Beziehung

$$G_m = G_m(o) + \int_{p_o}^{p} V_m dp \qquad (3.16)$$

wobei $G_m(o)$ die molare Gibbsenergie der Mischung bei dem Referenzzustand p_o ist, wäre das Gleichungssystem lösbar, wobei für das Molvolumen V_m eine der Zustandsgleichungen eingesetzt wird. Da das Molvolumen innerhalb des Koexistenzbereiches mehrerer Phasen durch die Zustandsgleichung nicht eindeutig definiert wird, d.h. keine eindeutige Funktion des Druckes darstellt, ist die Stabilitätsbetrachtung auf der Basis der Helmholtzenergie günstiger. Den Gleichgewichtsbedingungen entsprechend ist die Gibbsenergie $G(T,p,x)$ der beteiligten Phasen in isothermen und isobaren ternären Mischungen eine Funktion der beiden Variablen x_1 und x_2. Die Helmholtzenergie $A(T,V_m,x_i)$ muß in Abhängigkeit der drei Variablen x_1, x_2, $V_m' \neq V_m''$ entwickelt werden. Damit erweitert sich die Gleichung 3.12 um eine Dimension. Die Spinodalkurve entspricht dann geometrisch einer "Grenzkurve", die in einem vierdimensionalen Raum von der dreidimensionalen Fläche $A_m(V_m, x_1, x_2)$ einen Bereich abtrennt, in dem die zweite Ableitung der Helmholtzenergie nur positiv ist.

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 A_m}{\partial V_m^2} & \frac{\partial^2 A_m}{\partial V_m \partial x_1} & \frac{\partial^2 A_m}{\partial V_m \partial x_2} \\ \frac{\partial^2 A_m}{\partial x_1 \partial V_m} & \frac{\partial^2 A_m}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 A_m}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial^2 A_m}{\partial x_2 \partial V_m} & \frac{\partial^2 A_m}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 A_m}{\partial x_2^2} \end{vmatrix} > 0 \qquad (3.17)$$

4.2 Pseudobinäre Beschreibung der Systeme

Auf Grund der kleinen Trennfaktoren bot sich zumindest für das Kohlendioxid + n-Alkan-System eine pseudobinäre Betrachtung der Löslichkeit der organischen Komponenten in fluidem Kohlendioxid sowie der Löslichkeit von Kohlendioxid in der flüssigen Phase an. Im folgenden wird die Anwendbarkeit zweier semiempirischer Zustandsgleichungen zur Beschreibung der Mischungen aus Komponenten sehr unterschiedlicher Molekülgröße bezüglich des Kohlendioxids und der organischen Verbindungen überprüft. Durch Anwendung der im folgenden noch definierten Mischungsregeln auf die Reinstoffparameter der betreffenden Zustandsgleichung wird zuerst eine Pseudoverbindung generiert, die dann in einem zweiten Schritt unter erneuter Anwendung der Mischungsregeln mit dem Kohlendioxid "gemischt" wird

und die Zustandsgleichung der pseudobinären Mischung liefert.

4.2.1 Anwendbarkeit der Redlich-Kwong-Gleichung

Die Redlich-Kwong-Gleichung wurde in ihrer ursprünglichen Form

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T}\, V_m (V_m + b)} \qquad (3.18)$$

benutzt. Da die Leistung dieser Gleichung in hohem Maße von dem Bereich der Konstantenanpassung abhängig ist (101), sind für das bei den Untersuchungen fluide Kohlendioxid die Konstanten aus den kritischen Daten gewonnen, während die Reinstoff-Konstanten der organischen Komponenten an pVT-Daten angepaßt wurden. Die kritischen Daten des Kohlendioxids wurden dem IUPAC-Tabellenwerk (74) entnommen.

$$p_c = 7{,}3825 \text{ MPa}$$
$$T_c = 304{,}21 \text{ K}$$
$$\varrho_c = 10{,}59 \text{ mol } l^{-1}$$

Die benutzten kritischen Daten und pVT-Daten der organischen Komponenten sind in den Tabellen 6 - 8 auf-

geführt.

T/K	p/MPa	V_m/l mol^{-1}	
423,35	0,8401	0,2788	(67)
423,35	0,8376	--	(102)
423,35	0,8339	--	(103)
423,16	0,8326	--	(104)
423,16	--	0,2781	(67)
470,0	3,775	--	(104)
470,0	--	0,2931	(67)

p_c = 1,72 MPa (67)

T_c = 677 K (67)

Tab. 6 Dampfdruckdaten und Molvolumen der flüssigen Phase bei 0,1 MPa sowie kritische Größen von Tridecan

T/K	p/MPa	V_m/l mol^{-1}	
423,35	0,1399	0,3319	(67)
423,35	0,1400	--	(102)
423,35	0,1396	--	(103)
470,0	1,386	0,3486	(67)

p_c = 1,42 MPa (67), 1,4 MPa (107)

T_c = 725 K (67), 717 K (106)

Tab. 7 Dampfdruckdaten und Molvolumen der flüssigen Phase bei 0,1 MPa sowie kritische Größen von Hexadecan

T/K	p/MPa	V_m/l mol^{-1}	
423,35	0,2542 10^{-3}	--	(102)
433,15	0,4319 10^{-3}	--	(102)
433,15	--	0,3284	(104)
542,08	2,666	--	(105)
542,08	--	0,3632	(104)

p_c = 1,586 MPa (105)

T_c = 768 K (105)

Tab. 8 Dampfdruckdaten und Molvolumen der flüssigen Phase bei 0,1 MPa sowie kritische Größen von 1-Hexadecanol

Hiermit ergeben sich die folgenden Redlich-Kwong-Konstanten sowie pseudokritische Daten.

	p_c/MPa	T_c/K	a	b
Tridecan	2,49	805	2188,8771	0,2334071
Hexadecan	2,19	868	3005,1295	0,2862064
1-Hexadecanol	2,35	954	3533,0656	0,2924969

Tab. 9 Redlich-Kwong-Konstanten und pseudokritische Daten der organischen Komponenten

Mit den Mischungsregeln

$$a = a_{11}x_1^2 + 2a_{12}x_1x_2 + a_{22}x_2^2 \qquad (3.19)$$

$$a_{12} = \sqrt{a_{11}a_{22}} \qquad (3.20)$$

$$b = b_{11}x_1 + b_{22}x_2 \qquad (3.21)$$

wo 11 = Tridecan und 22 = Hexadecan bzw. 1-Hexadecanol ist, wurden dann die Redlich-Kwong-Konstanten für die entsprechenden Tridecan + Hexadecan bzw. Tridecan + 1-Hexadecanol Mischungen ermittelt.

In der pseudobinären Mischung des Kohlendioxids mit der organischen Komponentenmischung wurden die Mischungsregeln in einem leistungsfähigeren Ansatz der Form (108)

$$a_{12} = (1-\delta)\sqrt{a_{11}a_{22}} \qquad (3.22)$$

$$b_{12} = (1-\zeta)\,0{,}5\,(b_{11} + b_{22}) \qquad (3.23)$$

verwandt, wobei 11 nunmehr für Kohlendioxid und 22 für die Pseudoverbindung steht.

Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 34 - 36 als $p(x_{CO_2})$-Diagramme dargestellt. Innerhalb der von den Kurven umschlossenen Flächen liegt das System zweiphasig vor, wobei die Kohlendioxidkonzentration der

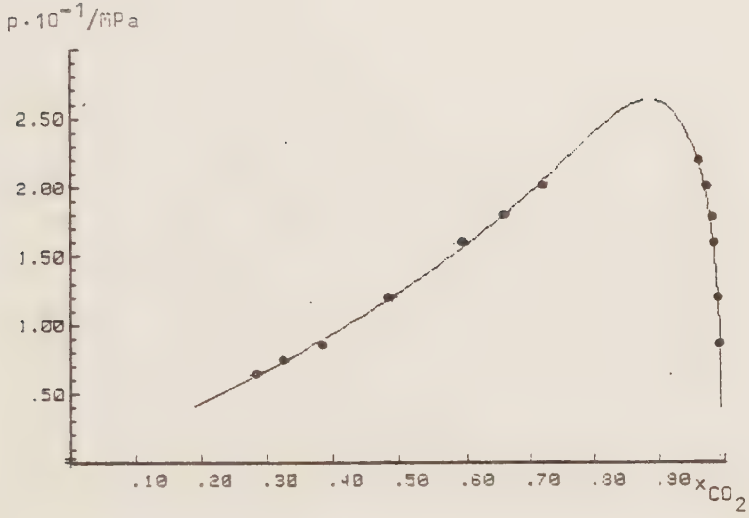


Abb. 34 $p(x_{CO_2})$-Diagramm des Systems CO_2 + C13 + C16 nach Redlich-Kwong (w_{C13}/w_{C16} = 2,99)
• gemessen, —gerechnet

Pseudokritische Daten der C13+C16-Mischung:

p_c = 2,4124 MPa, T_c = 818,922 K

RK-Konstanten der C13+C16-Mischung:

a = 2350,8610 b = 0,244534

RK-Konstanten der CO_2+C13+C16-Mischung:

a = 329,0465 b = 0,139017 δ = 0,155708

ζ = -0,013919

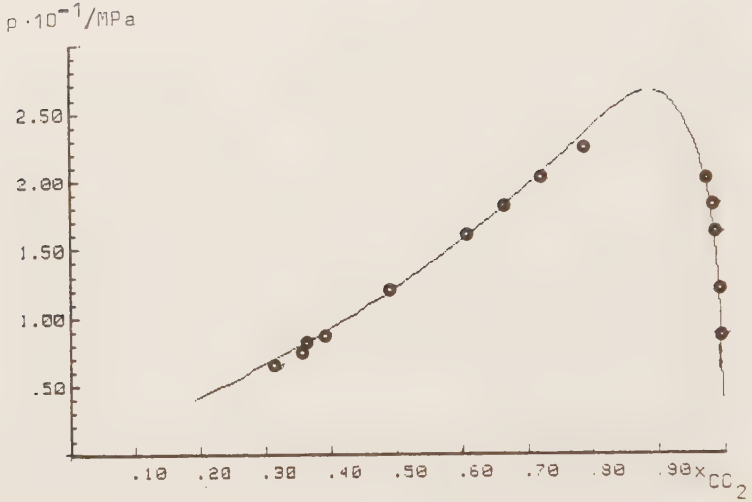


Abb. 35 $p(x_{CO_2})$-Diagramm des Systems CO_2 + C13 + C16 nach Redlich-Kwong (w_{C13}/w_{C16} = 1,84)
⊙ gemessen, —gerechnet

Pseudokritische Daten der C13+C16-Mischung:

p_c = 2,3820 MPa, T_c = 824,762 K

RK-Konstanten der C13+C16-Mischung:

a = 2423,5230 b = 0,249420

RK-Konstanten der CO_2+C13+C16-Mischung:

a = 335,4515 b = 0,141237 δ = 0,152274
ζ = -0,012075

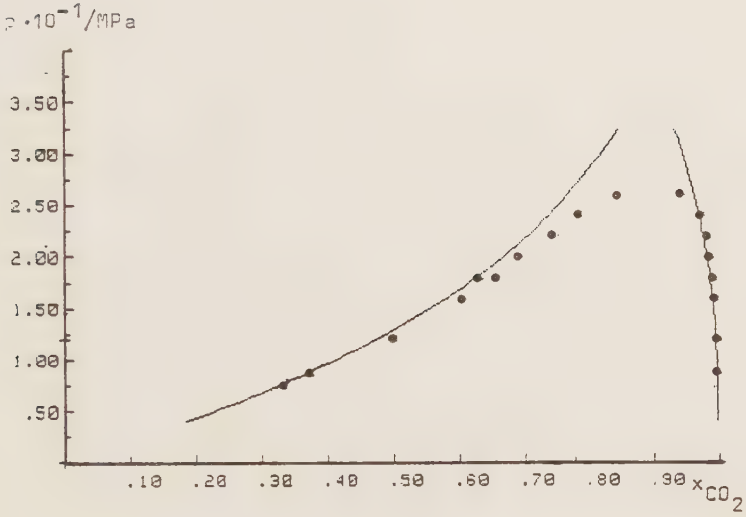


Abb. 36 $p(x_{CO_2})$-Diagramm des Systems CO_2 + C13 + C16 nach Redlich-Kwong (w_{C13}/w_{C16} = 0,149)
• gemessen, —gerechnet

Pseudokritische Daten der C13+C16-Mischung:

p_c = 2,2264 MPa, T_c = 858,720 K

RK-Konstanten der C13+C16-Mischung:

a = 2868,0777 b = 0,277837

RK-Konstanten der CO_2+C13+C16-Mischung:

a = 357,8852 b = 0,155706 δ = 0,168624

ζ = -0,012657

fluiden Phase durch den rechten Kurvenast, die Konzentration der flüssigen Phase durch den linken Ast gegeben ist. Oberhalb des kritischen Druckes, der bei binären Systemen dem Druckmaximum entspricht, sind die organischen Komponenten in jedem Verhältnis mit Kohlendioxid mischbar. Die Mischungen der Massenbruchverhältnisse w_{C13}/w_{C16} von 2,99 (Abb. 34) sowie 1,84 (Abb. 35) werden durch die Redlich-Kwong-Gleichung im Bereich mittlerer Drücke befriedigend wiedergegeben, während bei dem Massenbruchverhältnis von 0,149 in Abbildung 36 eine große Abweichung mit steigendem Druck auftritt. Bei dieser hexadecanreichen Mischung wird die mäßige Darstellbarkeit des kritischen Druckes bei Anpassung der Parameter an pVT-Daten durch Unsicherheiten der Dampfdruckdaten von Substanzen mit höherer Molmasse noch verstärkt.

Die pseudobinäre Beschreibung der alkoholhaltigen Mischungen liefert recht unbefriedigende Ergebnisse, wie die Abbildungen 37 - 39 zeigen. Hier wirken sich zum einen Unsicherheiten in den pVT-Daten des Alkohols aus, zum anderen bleibt die Polarität der Verbindung in diesem Ansatz unberücksichtigt.

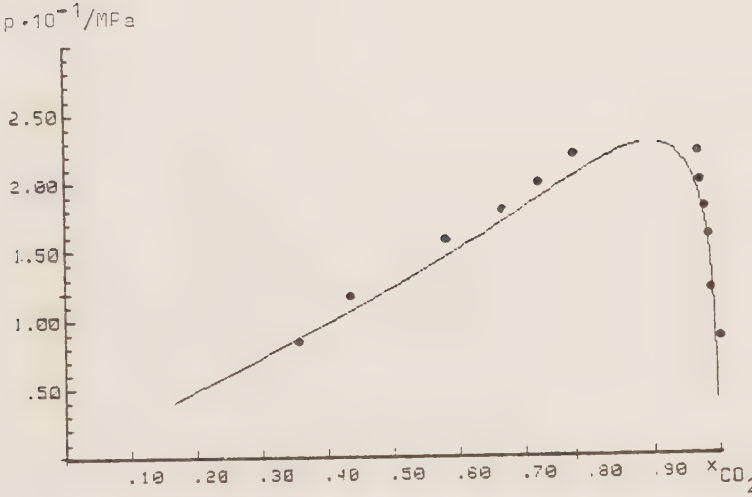


Abb. 37 $p(x_{CO_2})$-Diagramm des Systems CO_2 + C13 + OH nach Redlich-Kwong (w_{C13}/w_{OH} = 2,05)
• gemessen, —gerechnet

Pseudokritische Daten der C13+OH-Mischung:

p_c = 2,4475 MPa, T_c = 846,689 K

RK-Konstanten der C13+OH-Mischung:

a = 2518,5749 b = 0,249198

RK-Konstanten der CO_2+C13+OH-Mischung:

a = 357,8620 b = 0,145955 δ = 0,112870

ζ = -0,046718

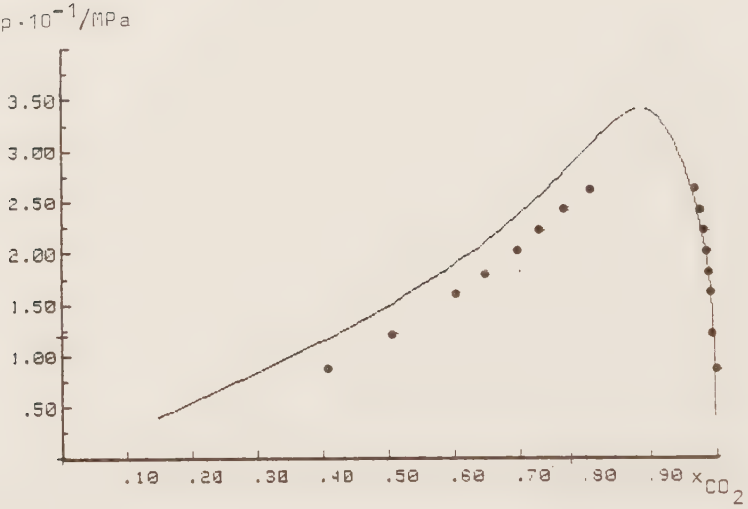


Abb. 38 $p(x_{CO_2})$-Diagramm des Systems CO_2 + C13 + OH nach Redling-Kwong (w_{C13}/w_{OH} = 0,73)
• gemessen, —gerechnet

Pseudokritische Daten der C13+OH-Mischung:

p_c = 2,4138 MPa, T_c = 882,495 K

RK-Konstanten der C13+OH-Mischung:

a = 2832,3671 b = 0,263365

RK-Konstanten der CO_2+C13+OH-Mischung:

a = 364,3536 b = 0,152692 δ = 0,148279

ζ = -0,042096

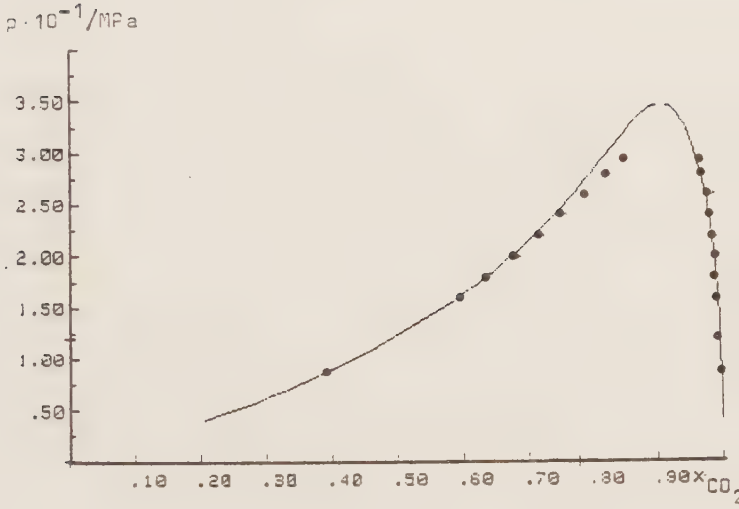


Abb. 39 $p(x_{CO_2})$-Diagramm des Systems CO_2 + C13 + OH nach Redlich-Kwong (w_{C13}/w_{OH} = 0,26)
• gemessen, —gerechnet

Pseudokritische Daten der C13+OH-Mischung:

p_c = 2,3822 MPa, T_c = 917,050 K

RK-Konstanten der C13+OH-Mischung:

a = 3159,1517 b = 0,277305

RK-Konstanten der CO_2+C13+OH-Mischung:

a = 389,0836 b = 0,152258 δ = 0,138795

ζ = 0,008054

4.2.2 Anwendbarkeit der Deiters-Gleichung

Die von Deiters (93,94) entwickelte Zustandsgleichung enthält drei stoffspezifische Parameter, die charakteristische Temperatur a, das Kovolumen b und einen Korrekturfaktor der Zahl der translatorischen Freiheitsgrade c.

Da pVT-Daten von Substanzen mit höherer Molmasse häufig einen relativ großen Fehler aufweisen, der durch Verunreinigungen hohen Dampfdruckes hervorgerufen wird und der c-Parameter der Deiters-Gleichung in hohem Maße von der Güte dieser Daten abhängig ist, werden die Konstanten an die kritischen Größen (Tab. 6 - 8) angepaßt.

	a	b	c
Kohlendioxid	330,55566	0,0204111	1,2016613
Tridecan	1119,03181	0,1790227	1,3683739
Hexadecan	1453,47799	0,2271032	1,4796583
1-Hexadecanol	1473,48376	0,2209370	1,4265336

Tab. 10 Deiters-Konstanten für Kohlendioxid, Tridecan, Hexadecan und 1-Hexadecanol

Aus diesen Reinstoff-Konstanten werden mit den Mischungsregeln der Gleichungen 3.19 und 3.21 die Parameter der organischen Komponentenmischung gewonnen. Für den

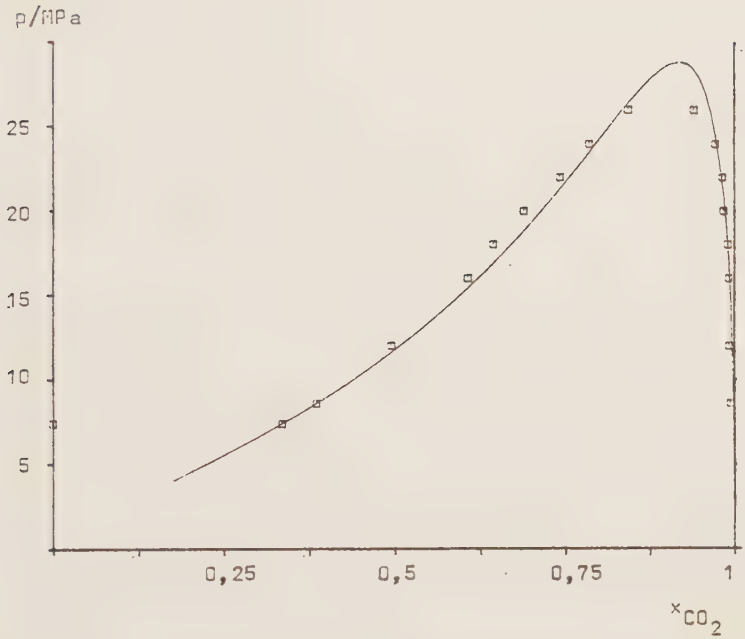


Abb. 40 $p(x_{CO_2})$-Diagramm des Systems CO_2 + C13 + C16 nach Deiters (w_{C13}/w_{C16} = 0,149)

Deiterskonstanten der C13+C16-Mischung:

a = 1367,9195 b = 0,218686 c = 1,444941

Deiterskonstanten der CO_2+C13+C16-Mischung:

a_{12} = 642,5217 b_{12} = 0,083509 δ = 0,023793

ζ = 0,301463

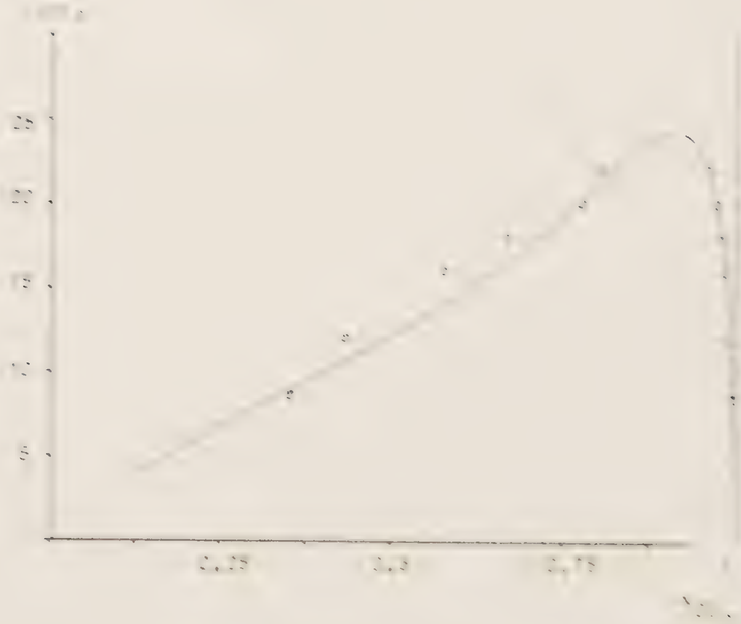


Abb. 41 $c(x_{CO_2})$-Diagramm des Systems CO_2 + [illegible] + [illegible]
nach Deiters ([illegible] = [illegible])

Deiterskonstanten der [illegible]-Mischung:

a = 1214,3402 b = 0,192382 c = 1,384094

Deiterskonstanten der CO_2-[illegible]-Mischung:

a_{12} = 505,1909 b_{12} = 0,0889882 ξ = 0,[illegible]

ζ = 0,[illegible]

ε_{12}-Term wurde hier das arithmetische Mittel gewählt.

$$\varepsilon_{12} = 0{,}5\ (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) \qquad (3.24)$$

Der Mischungsregel des b-Wertes entsprechend wurde für das c der Mischung eine lineare Regel angewandt.

$$c_{12} = c_{11}x_1 + c_{22}x_2 \qquad (3.25)$$

Die Anwendbarkeit dieser einfachen Mischungsregel ergeben durch die große Ähnlichkeit der Moleküle der organischen Komponenten begründet. Als Mischungsregeln in der binären Kohlendioxid + organischen Komponentenmischung gelten für die 12-Terme folgende Ansätze:

$$\varepsilon_{12} = (1-\delta)\ 2\ \left(\frac{1}{\varepsilon_{11}} + \frac{1}{\varepsilon_{22}}\right)^{-1} \qquad (3.26)$$

$$b_{12} = (1-\zeta)\ 0{,}5\ (b_{11} + b_{22}) \qquad (3.27)$$

Wie in den Abteilungen 40 und 41 stellvertretend gezeigt [illegible], liefert die [illegible]-Gleichung bessere Ergebnisse in der Nähe des kritischen Druckes als [illegible], obwohl [illegible] der Reinstoff-Parameter an kritische Daten in diesem Fall nicht ganz unbedenklich ist, da diese Größen bei Berechnungen mit höherer Polarität mit erheblichen Fehlern

behaftet sind. Die gute Darstellung des p(x)-Verhaltens ist auf den c-Parameter der Zustandsfunktion zurückzuführen, von dem die reduzierten kritischen Größen abhängig sind. Damit wird der bei Redlich und Kwong konstante kritische Kompressibilitätsfaktor eine Funktion der Polarität einer Substanz und Geometrie ihrer Moleküle. Eine ähnliche Korrektur der Zustandsgleichung wird von Pitzer durch Verwendung des "azentrischen Faktors" erreicht.

4.3 Lösungs- und Separationseigenschaften des fluiden Kohlendioxids

Für flüssige Phasen kann die molare Gibbs'sche Exzessenergie G_m^E einer Mischung hochmolekularer, unpolarer Substanzen mittels eines Ansatzes von Flory und Huggins (110) beschrieben werden. Wird eine athermische Lösung ($H_m^E = 0$) vorausgesetzt, so gilt für die molare Gibbs'sche Exzessenergie:

$$G_m^E = RT \left(x_1 \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2}{x_2}\right) \qquad (3.28)$$

Φ stellt Volumenbrüche dar, die aus den Molvolumina V_m und den Molenbrüchen x zugänglich sind.

$$\Phi_i \equiv \frac{x_i V_{m_i}^*}{\sum_i x_i V_{m_i}^*} \qquad (3.29)$$

Mit der Beziehung

$$RT \cdot \ln f_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,p,\, n_j (j \neq i)} \qquad (3.30)$$

folgt aus Gleichung 3.28 für den Aktivitätskoeffizienten

$$\ln f_1 = \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + (1 - \frac{1}{m})\, \Phi_2 \qquad (3.31)$$

$$\ln f_2 = \ln \frac{\Phi_2}{x_2} + (1 - m)\, \Phi_1 \qquad (3.32)$$

$$m = \frac{V_{m_2}}{V_{m_1}} \qquad (3.33)$$

Eine Erweiterung dieser Theorie auf reale Mischungen $(H_m^E) \neq 0$ kann durch Einführen eines dimensionslosen temperaturabhängigen Parameters erreicht werden.

Wie die Gleichungen 3.31 und 3.32 für athermische Lösungen zeigen, nehmen die Aktivitätskoeffizienten bei nahezu gleichen Molvolumina der reinen Komponenten ungefähr gleich große Werte an, womit der Trennfaktor gleich dem Dampfdruckverhältnis der reinen Stoffe wird. Bei Abwesenheit "chemischer" Wechselwirkungsenergien (Assoziatbildung) und ähnlich großen Dampfdrücken der Komponenten ist eine Trennung nicht mehr möglich. Zu analogen Aussagen über die Abhängigkeit des Trennfaktors von dem Molvolumen und polaritätsbedingten Wechselwirkungen gelangte Prausnitz et al (112) unter Verwendung

eines erweiterten Scatchard und Hildebrand-Ansatzes (113).

Die qualitative Übertragbarkeit dieser Aussagen auf fluide Mischungen zeigen die kleinen Trennfaktoren des Kohlendioxid + Tridecan + Hexadecan-Systems sowie die Alkananreicherung in dem System Kohlendioxid + Tridecan + 1-Hexadecanol. Die Molvolumina der flüssigen Phase der reinen Alkane sind in Tabelle 11 für einige Drücke aufgeführt.

p/MPa	$v^l_{m\,C13}$ /l mol^{-1}	$v^l_{m\,C16}$ /l mol^{-1}
0,1	0,2586	0,3076
102	0,2556	0,3063
204	0,2529	0,3034

Tab. 11 Molvolumen von Tridecan und Hexadecan bei 353,15 K (114)

Analoge Ergebnisse zeigen Löslichkeitsuntersuchungen von Tahl et al (111) und Brunner (6) sowie Toyoshima et al (60).

5. Anhang

p/MPa	$w^g_{CO_2}$	w^g_{C13}	w^g_{C16}	$w^l_{CO_2}$	w^l_{C13}	w^l_{C16}
7.4	---	---	---	.0893	.1082	.8025
7.4	---	---	---	.0938	.1252	.7809
8.6	.9705	.0008	.0286	.1188	.1148	.7664
8.6	.9686	.0008	.0306	.1069	.1153	.7777
8.6	.9715	.0008	.0277	.1088	.1192	.7720
12.0	.9607	.0066	.0327	.1610	.1100	.7290
12.0	.9672	.0057	.0271	.1705	.1078	.7217
16.0	.9565	.0097	.0338	.2305	.0991	.6704
16.0	.9659	.0041	.0300	.2414	.0993	.6592
18.0	.9537	.0101	.0362	.2774	.0907	.6319
18.0	.9562	.0105	.0333	.2539	.0860	.6600
20.0	.9266	.0138	.0596	.3178	.0912	.5911
20.0	.9240	.0142	.0619	.2975	.0895	.6130
20.0	.9271	.0138	.0591	---	---	---
22.0	.9206	.0153	.0641	.3618	.0831	.5551
22.0	.9186	.0145	.0669	.3705	.0799	.5496
24.0	.8787	.0223	.0990	.4138	.0830	.5031
24.0	.8736	.0216	.1046	.4351	.0760	.4889
24.0	.8757	.0219	.1024	---	---	---
26.0	.7627	.0343	.2030	.5190	.0631	.4179
26.0	.7545	.0350	.2105	.5194	.0637	.4169
26.0	.7668	.0348	.1984	---	---	---

Tab. 12 Meßdaten des Systems Kohlendioxid (CO_2) + Tridecan (C13) + Hexadecan (C16) bei 423,4 K $w_{C13}/w_{C16} = 0,149$

p/MPa	$w^g_{CO_2}$	w^g_{C13}	w^g_{C16}	$w^l_{CO_2}$	w^l_{C13}	w^l_{C16}
6.5	---	---	---	.0818	.6895	.2287
6.5	---	---	---	.0814	.7022	.2164
7,4	---	---	---	.0932	.6893	.2175
7.4	---	---	---	.1010	.6823	.2168
7.4	---	---	---	.0949	.6592	.2459
8.6	.9689	.0245	.0065	.1228	.6554	.2218
8.6	.9683	.0262	.0055	.1253	.6492	.2255
8.6	---	---	---	.1256	.6532	.2212
12.0	.9627	.0273	.0100	.1763	.6246	.1991
12.0	.9578	.0332	.0090	.1761	.6234	.2005
12.0	.9606	.0309	.0085	.1749	.6231	.2020
16.0	.9396	.0491	.0113	.2438	.5744	.1818
16.0	.9405	.0492	.0103	.2619	.5471	.1910
16.0	.9402	.0476	.0123	.2474	.5729	.1796
18.0	.9242	.0584	.0174	.3047	.5183	.1770
18.0	.9231	.0595	.0174	.3060	.5136	.1804
18.0	.9195	.0617	.0188	.3115	.5082	.1803
18.0	.9183	.0667	.0149	---	---	---
20.0	.8977	.0814	.0209	.3678	.4688	.1634
20.0	.8980	.0826	.0194	.3598	.4682	.1720
20.0	.8900	.0897	.0203	.3660	.4728	.1612
22.0	.8565	.0859	.0576	.8562	.0848	.0589
22.0	.8593	.0839	.0568	.8625	.0819	.0556
22.0	.8325	.1053	.0622	.8624	.0793	.0583

Tab. 13 Meßdaten des Systems Kohlendioxid (CO_2) + Tridecan (C13) + Hexadecan (C16) bei 423,4 K $w_{C13}/w_{C16} = 1,84$

p/MPa	$w^g_{CO_2}$	w^g_{C13}	w^g_{C16}	$w^l_{CO_2}$	w^l_{C13}	w^l_{C16}
6.5	---	---	---	.0928	.5870	.3202
6.5	---	---	---	.0899	.5833	.3269
6.5	---	---	---	.0947	.5827	.3225
7.4	---	---	---	.1078	.5796	.3126
7.4	---	---	---	.1062	.5956	.2982
7.4	---	---	---	.1119	.5613	.3268
8.1	---	---	---	.1189	.5548	.3263
8.1	---	---	---	.1127	.5688	.3186
8.1	---	---	---	.1087	.5881	.3032
8.6	.9693	.0217	.0090	.1205	.5856	.2940
8.6	.9675	.0245	.0080	.1263	.5744	.2993
8.6	.9694	.0200	.0105	.1272	.5664	.3064
12.0	.9599	.0296	.0105	.1776	.5219	.3005
12.0	.9591	.0284	.0125	.1732	.5342	.2926
12.0	.9604	.0276	.0120	.1796	.5266	.2938
16.0	.9458	.0389	.0153	.2675	.4750	.2575
16.0	.9426	.0436	.0138	.2596	.4779	.2625
16.0	.9414	.0444	.0142	.2493	.4975	.2531
18.0	.9343	.0501	.0156	.3037	.4572	.2392
18.0	.9287	.0538	.0175	.3150	.4419	.2431
18.0	.9285	.0530	.0185	.3083	.4543	.2374
18.0	---	---	---	.2984	.4671	.2346
20.0	.8888	.0773	.0339	.3669	.4106	.2225
20.0	.8885	.0823	.0292	.3751	.3994	.2255
20.0	.8887	.0789	.0324	.3617	.4203	.2180
20.0	---	---	---	.3695	.4144	.2161
22.2	.4311	.3812	.1677	.4398	.3578	.2024
22.2	.4499	.3612	.1889	.4379	.3668	.1954
22.2	.4643	.3468	.1889	.4392	.3534	.2074

Tab. 14 Meßdaten des Systems Kohlendioxid (CO_2) + Tridecan (C13) + Hexadecan (C16) bei 423,4 K $w_{13}/w_{16} = 2,99$

p, MPa	K_{C13}	K_{C16}	α
8.0	.0222	.0113	[illegible]
8.0	.0221	.0115	[illegible]
8.0	.0220	.0103	[illegible]
12.0	.0201	.0151	1.3288
12.0	.0183	.0130	1.4125
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
16.0	.0487	.0251	1.9433
16.0	.0510	.0210	2.4233
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
20.0	.0738	.0471	1.5675
22.0	.0888	.0603	1.5858
22.0	.0954	.0648	1.4813
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Tab. 15 K-Werte und Trennfaktoren des Systems Kohlendioxid (CO_2) + Tridecan (C13) + Hexadecan (C16) bei 423,2 K

x_{C13}/x_{C16} = 0,143

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
8.6	.0124	.0097	1.2745
8.6	.0134	.0081	1.6456
12.6	.0163	.0188	.8693
12.6	.0200	.0168	1.1925
12.6	.0185	.0157	1.1801
16.6	.0373	.0271	1.3764
16.6	.0455	.0243	1.8647
16.6	.0365	.0300	1.2152
18.6	.0554	.0485	1.1427
18.6	.0571	.0476	1.1993
18.6	.0555	.0521	1.1528
20.6	.0964	.0709	1.3618
20.6	.0967	.0619	1.5614
20.6	.1058	.0700	1.5105
22.6	1.0032	.9767	1.0273
22.6	1.0274	1.0248	1.0025
22.6	1.3632	1.0945	1.2455

Tab. [illegible] K-Werte und Trennfaktoren des Systems Kohlendioxid (CO_2) + Tridecan (C13) + Hexadecan (C16) bei 423,4 K

K_{C13}/K_{C16} = 1,84

p/MPa	K_{C13}	K_{C16}	α
8.6	.0120	.0100	1.2035
8.6	.0141	.0088	1.5909
8.6	.0117	.0114	1.0278
12.0	.0211	.0130	1.6299
12.0	.0196	.0157	1.2485
12.0	.0196	.0152	1.2872
16.0	.0369	.0267	1.3808
16.0	.0406	.0233	1.7406
16.0	.0390	.0246	1.5856
18.0	.0530	.0316	1.6771
18.0	.0603	.0356	1.6928
18.0	.0572	.0381	1.5005
20.0	.1047	.0846	1.2377
20.0	.1160	.0728	1.5936
20.0	.1036	.0821	1.2608
22.2	1.0767	.9369	1.1492
22.2	.9685	.9510	1.0183
22.2	.9479	.8797	1.0775

Tab. 17 K-Werte und Trennfaktoren des Systems Kohlendioxid (CO_2) + Tridecan (C13) + Hexadecan (C16) bei 423,4 K

$w_{C13}/w_{C16} = 2,99$

p/MPa	$w^g_{CO_2}$	w^g_{C13}	w^g_{OH}	$w^l_{CO_2}$	w^l_{C13}	w^l_{OH}
8.6	---	---	---	.1230	.3622	.5148
8.6	---	---	---	.1246	.3702	.5052
8.6	---	---	---	.1244	.3672	.5084
12.0	.9466	.0164	.0369	.1702	.3259	.5039
12.0	.9520	.0157	.0323	.1716	.3235	.5049
12.0	.9567	.0162	.0271	.1727	.3283	.4990
16.0	.9530	.0242	.0228	.2346	.2952	.4702
16.0	.9531	.0230	.0239	.2378	.2966	.4656
16.0	.9552	.0230	.0218	.2383	.2973	.4644
18.0	.9379	.0307	.0314	.2764	.2912	.4323
18.0	.9465	.0313	.0222	.2755	.2892	.4354
18.0	.9446	.0317	.0237	.2740	.2862	.4398
20.0	.9242	.0354	.0404	.3185	.2630	.4184
20.0	.9259	.0347	.0394	.3205	.2636	.4159
20.0	.9314	.0353	.0333	.3211	.2643	.4146
22.0	.9119	.0425	.0456	.3550	.2439	.4011
22.0	.9206	.0432	.0362	.3544	.2416	.4040
22.0	.9157	.0426	.0417	.3559	.2430	.4011
24.0	.8849	.0510	.0641	.4007	.2214	.3780
24.0	.8867	.0511	.0622	.4019	.2207	.3775
24.0	.8919	.0517	.0564	.4015	.2212	.3773
24.0	---	---	---	.4003	.2194	.3803
26.0	.8592	.0625	.0783	.4599	.1946	.3455
26.0	.8636	.0632	.0732	.4617	.1960	.3423
26.0	.8556	.0619	.0824	.4632	.1962	.3406

Tab. 18 Meßdaten des Systems Kohlendioxid (CO_2) + Tridecan (C13) + 1-Hexadecanol (OH) bei 423,4 K $w_{C13}/w_{OH} = 0{,}73$

p/MPa	$w^g_{CO_2}$	w^g_{C13}	w^g_{OH}	$w^l_{CO_2}$	w^l_{C13}	w^l_{CH}
8.6	---	---	---	.1080	.6060	.2860
8.6	---	---	---	.1056	.5911	.3032
8.6	---	---	---	.1057	.5918	.3025
8.6	---	---	---	.1081	.6168	.2751
12.0	.9340	.0561	.0099	.1459	.6055	.2486
12.0	.9356	.0565	.0079	.1452	.5992	.2555
12.0	.9341	.0549	.0110	.1427	.6107	.2466
16.0	.9340	.0561	.0099	.2292	.5386	.2322
16.0	.9356	.0565	.0079	.2272	.5399	.2329
16.0	.9330	.0560	.0110	.2369	.5185	.2446
16.0	.9333	.0572	.0094	.2316	.5224	.2461
18.0	.9147	.0708	.0144	.3088	.4815	.2096
18.0	.9137	.0704	.0159	.3083	.4823	.2095
18.0	.9077	.0774	.0148	.3081	.4833	.2086
18.0	.9089	.0732	.0179	.3046	.4863	.2092
20.0	.8951	.0801	.0248	.3635	.4306	.2059
20.0	.8842	.0927	.0231	---	---	---
22.0	.8859	.0875	.0266	.4366	.3761	.1874
22.0	.8860	.0878	.0261	.4371	.3830	.1799

Tab. 19 Meßdaten des Systems Kohlendioxid (CO_2) + Tridecan (C13) + 1-Hexadecanol (OH) bei 423,4 K w_{C13}/w_{OH} = 2,05

p/MPa	$\omega^g_{CO_2}$	ω^g_{C13}	ω^g_{OH}	$\omega^l_{CO_2}$	ω^l_{C13}	ω^l_{OH}
8.6	---	---	---	.1094	.1795	.7112
8.6	---	---	---	.1111	.1755	.7134
8.6	---	---	---	.1115	.1762	.7122
12.0	.9673	.0086	.0241	.1607	.1643	.6750
12.0	.9710	.0086	.0204	.1612	.1660	.6728
12.0	.9616	.0085	.0299	.1601	.1618	.6781
16.0	.9564	.0117	.0319	.2220	.1481	.6300
16.0	.9641	.0118	.0241	.2205	.1469	.6326
16.0	.9641	.0118	.0241	.2206	.1491	.6303
18.0	.9483	.0137	.0380	.2510	.1378	.6112
18.0	.9515	.0141	.0344	.2518	.1355	.6127
20.0	.9515	.0157	.0328	.2903	.1288	.5808
20.0	.9466	.0180	.0353	.2885	.1255	.5860
20.0	.9525	.0157	.0318	.2882	.1265	.5853
22.0	.9373	.0187	.0440	.3332	.1152	.5516
22.0	.9298	.0182	.0520	.3264	.1117	.5618
22.0	.9344	.0187	.0470	.3324	.1162	.5514
24.0	.9121	.0203	.0676	.3686	.1091	.5223
24.0	.9176	.0227	.0597	.3676	.1089	.5235
24.0	.9159	.0234	.0606	.3620	.1050	.5330
24.0	---	---	---	.3742	.1116	.5142
26.0	.8979	.0273	.0748	.4177	.1004	.4819
26.0	.8988	.0258	.0754	.4194	.1007	.4799
26.0	.8968	.0269	.0763	.4170	.1010	.4820
28.0	.8622	.0320	.1058	.4637	.0858	.4505
28.0	.8557	.0333	.1110	.4682	.0859	.4459
29.5	.8421	.0391	.1188	.5162	.0788	.4050
29.5	.8526	.0391	.1083	.5162	.0788	.4050
29.5	.8491	.0372	.1137	.5150	.0771	.4079

Tab. 20 Meßdaten des Systems Kohlendioxid (CO_2) + Tridecan (C13) + 1-Hexadecanol (OH) bei 423,4 K ω_{C13}/ω_{OH} = 0,26

p/MPa	K_{C13}	K_{OH}	α
12.0	.0179	.0260	.6887
12.0	.0172	.0227	.7589
12.0	.0174	.0192	.9064
16.0	.0332	.0197	1.6899
16.0	.0316	.0209	1.5121
16.0	.0316	.0191	1.6516
18.0	.0470	.0324	1.4486
18.0	.0479	.0225	2.1260
18.0	.0488	.0238	2.0518
20.0	.0655	.0470	1.3959
20.0	.0642	.0462	1.3893
20.0	.0648	.0391	1.6590
22.0	.0910	.0594	1.5314
22.0	.0926	.0463	1.9987
22.0	.0914	.0541	1.6889
24.0	.1324	.0974	1.3593
24.0	.1331	.0947	1.4058
24.0	.1337	.0855	1.5634
26.0	.2059	.1452	1.4180
26.0	.2061	.1368	1.5063
26.0	.2039	.1563	1.3043

Tab. 21 K-Werte und Trennfaktoren des Systems Kohlendioxid (CO_2) + Tridecan (C13) + 1-Hexadecanol (OH) bei 423,4 K

w_{C13}/w_{OH} = 0,73

p/MPa	K_{C13}	K_{OH}	α
12.0	.0327	.0141	2.3175
12.0	.0332	.0108	3.0699
12.0	.0316	.0156	2.0177
16.0	.0439	.0180	2.4329
16.0	.0439	.0141	3.1048
16.0	.0462	.0192	2.4088
16.0	.0463	.0162	2.8656
18.0	.0727	.0340	2.1400
18.0	.0721	.0376	1.9176
18.0	.0796	.0353	2.2526
18.0	.0743	.0423	1.7572
20.0	.1019	.0660	1.5432
22.0	.1429	.0873	1.6371
22.0	.1412	.0893	1.5803

Tab. 22 K-Werte und Trennfaktoren des Systems Kohlendioxid (CO_2) + Tridecan (C13) + 1-Hexadecanol (C16) bei 423,4 K

$w_{C13}/w_{OH} = 2,05$

p/MPa	K_{C13}	K_{OH}	α
12.0	.0173	.0118	1.4583
12.0	.0171	.0100	1.7034
12.0	.0175	.0146	1.1953
16.0	.0305	.0195	1.5638
16.0	.0306	.0145	2.1096
16.0	.0302	.0146	2.0723
18.0	.0408	.0256	1.5930
18.0	.0428	.0231	1.8517
20.0	.0541	.0251	2.1567
20.0	.0638	.0268	2.3855
20.0	.0549	.0240	2.2873
22.0	.0787	.0387	2.0366
22.0	.0785	.0446	1.7591
22.0	.0779	.0414	1.8836
24.0	.0977	.0681	1.4343
24.0	.1090	.0596	1.8280
24.0	.1158	.0590	1.9632
26.0	.1567	.0895	1.7505
26.0	.1479	.0907	1.6299
26.0	.1535	.0912	1.6825
28.0	.2376	.1495	1.5893
28.0	.2500	.1605	1.5581
29.5	.3463	.2045	1.6935
29.5	.3430	.1846	1.8583
29.5	.3333	.1928	1.7291

Tab. 23 K-Werte und Trennfaktoren des Systems Kohlendioxid (CO_2) + Treidecan (C13) + 1-Hexadecanol (OH) bei 423,4 K

$w_{C13}/w_{OH} = 0,26$

p_o/mm Hg	p_1/mm Hg	p_2/mm Hg	V_o/cm^3
591,1	26,1	253,9	86,8
623,1	18,2	262,0	86,8
609,4	30,5	263,9	86,6
725,3	8,7	297,6	86,4
776,1	20,4	323,8	86,5
689,7	12,4	285,6	86,5
699,5	8,4	287,0	86,6
763,5	14,3	315,3	86,6
498,7	11,7	209,5	86,5
729,1	18,4	304,1	86,6
736,0	10,8	302,7	86,6
674,4	9,8	278,1	86,5
533,4	12,4	224,0	86,4
753,7	18,6	313,9	86,6
649,6	11,4	269,0	86,6
703,2	13,5	290,8	86,9
747,8	9,7	306,6	86,6

Tab. 24 Meßdaten zur Volumenkalibrierung der Probenaufarbeitungsapparatur

Verzeichnis der Lieferfirmen

F 1 Nickel-Kontor, Frankfurt .

F 2 Nova-Werke AG, Effretikon, Schweiz

F 3 Keithley Instruments GmbH, München

F 4 Burster Präzisionstechnik, Gernsbach

F 5 Lauda-Messgerätewerk, Lauda/Tauber

F 6 Perkin-Elmer, Düsseldorf

F 7 Dynamoblechfabrik Walter Hagen, Bochum-Wattenscheid

F 8 Badische Industrie Edelstein GmbH, Elzach/ Schwarzwald

F 9 F. Krupp Hüttenwerke, Essen

F 10 B.E.S.T.-Swagelok, Düsseldorf

F 11 Fluka, Feinchemikalien GmbH, Neu-Ulm

F 12 Messer-Griesheim, Düsseldorf

F 13 Agefko Kohlensäure-Industrie GmbH, Düsseldorf

F 14 Mettler-Waagen GmbH, Giessen

Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1 Materialkonstanten für Nimonic 90

Tab. 2 Löslichkeit von Kohlendioxid in einigen Alkanen

Tab. 3 Dampfdrücke der untersuchten Substanzen

Tab. 4 Gaschromatographische Analysenbedingungen

Tab. 5 Meßergebnisse des Testsystems Kohlendioxid + Decan + 2-Methylnaphthalin

Tab. 6 pVT-Daten und kritische Größen von Tridecan

Tab. 7 pVT-Daten und kritische Größen von Hexadecan

Tab. 8 pVT-Daten und kritische Größen von 1-Hexadecanol

Tab. 9 Redlich-Kwong-Konstanten und pseudokritische Größen der Tridecan + Hexadecan-Mischungen

Tab. 10 Deiters-Konstanten für Kohlendioxid, Tridecan, Hexadecan und 1-Hexadecanol

Tab. 11 Molvolumen von Tridecan und Hexadecan bei verschiedenen Drücken

Tab. 12 Meßdaten des Systems Kohlendioxid + Tridecan + Hexadecan ($w_{C13}/w_{C16} = 0,149$)

Tab. 13 Meßdaten des Systems Kohlendioxid + Tridecan + Hexadecan ($w_{C13}/w_{C16} = 1,84$)

Tab. 14 Meßdaten des Systems Kohlendioxid + Tridecan + Hexadecan ($w_{C13}/w_{C16} = 2,99$)

Tab. 15 K-Werte und Trennfaktoren des Systems Kohlendioxid + Tridecan + Hexadecan (w_{C13}/w_{C16} = 0,149)

Tab. 16 K-Werte und Trennfaktoren des Systems Kohlendioxid + Tridecan + Hexadecan (w_{C13}/w_{C16} = 1,84)

Tab. 17 K-Werte und Trennfaktoren des Systems Kohlendioxid + Tridecan + Hexadecan (w_{C13}/w_{C16} = 2,99)

Tab. 18 Meßdaten des Systems Kohlendioxid + Tridecan + 1-Hexadecanol (w_{C13}/w_{OH} = 0,73)

Tab. 19 Meßdaten des Systems Kohlendioxid + Tridecan + 1-Hexadecanol (w_{C13}/w_{OH} = 2,05)

Tab. 20 Meßdaten des Systems Kohlendioxid + Tridecan + 1-Hexadecanol (w_{C13}/w_{OH} = 0,26)

Tab. 21 K-Werte und Trennfaktoren des Systems Kohlendioxid + Tridecan + 1-Hexadecanol (w_{C13}/w_{OH} = 0,73)

Tab. 22 K-Werte und Trennfaktoren des Systems Kohlendioxid + Tridecan + 1-Hexadecanol (w_{C13}/w_{OH} = 2,05)

Tab. 23 K-Werte und Trennfaktoren des Systems Kohlendioxid + Tridecan + 1-Hexadecanol (w_{C13}/w_{OH} = 0,26)

Tab. 24 Meßdaten zur Volumenkalibrierung

Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1 Blockdiagramm der Hochdruckapparatur

Abb. 2 Skizze des Autoklaven

Abb. 3 Montage der Hochdruckfenster

Abb. 4 Aufbau des Rührers

Abb. 5 Skizze des Temperiermantels

Abb. 6 Blockdiagramm der Probenaufarbeitung schwer verdampfbarer Proben

Abb. 7 Prinzip der Totvolumenreduktion in den Probenahmeventilen

Abb. 8 Blockdiagramm der Probenaufarbeitung mit gaschromatographischer Analyse der Probengasphase

Abb. 9 Trenngefäß mit Druckausgleich

Abb. 10 Kohlendioxid-Schwefelhexafluorid-Chromatogramm

Abb. 11 Decan-2-Methylnaphthalin-Chromatogramm

Abb. 12 Tridecan-Hexadecan-Chromatogramm

Abb. 13 Tridecan-1-Hexadecanol-Chromatogramm

Abb. 14 Prinzip der Konzentrationseinstellung in binären Mischungen

Abb. 15 Veranschaulichung der Konzentrationsänderung bei Systementnahme in ternären Mischungen

Abb. 16 Prinzip der Konzentragionseinstellung in ternären Mischungen

Abb. 17 $p(x_{CO_2})$-Diagramm des Systems Kohlendioxid + Decan + 2-Methylnaphthalin

Abb. 18 $p(x_{2MN})$-Diagramm des Systems Kohlendioxid + Decan + 2-Methylnaphthalin

Abb. 19 $p(x_{CO_2})$-Diagramm einer Meßreihe des Systems Kohlendioxid + Tridecan + Hexadecan

Abb. 20 $p(w_{CO_2})$-Diagramm einer Meßreihe des Systems Kohlendioxid + Tridecan + Hexadecan

Abb. 21 $p(w_{CO_2})$-Diagramm des Systems Kohlendioxid + Tridecan + Hexadecan für verschiedene Massenbruchverhältnisse der organischen Komponenten

Abb. 22 p(K)-Diagramm einer Kohlendioxid + Tridecan + Hexadecan-Mischung

Abb. 23 Gibbs'sches Phasendiagramm des Systems Kohlendioxid + Tridecan + Hexadecan bei 8,6 MPa und 423,4 K

Abb. 24 Gibbs'sches Phasendiagramm des Systems Kohlendioxid + Tridecan + Hexadecan bei 18 MPa und 423,4 K

Abb. 25 Gibbs'sches Phasendiagramm des Systems Kohlendioxid + Tridecan + Hexadecan bei 26 MPa und 423,4 K

Abb. 26 Dreidimensionale Darstellung des Phasenverhaltens des Systems Kohlendioxid + Tridecan + Hexadecan

Abb. 27 $p(w_{CO_2})$-Diagramm des Systems Kohlendioxid + Tridecan + 1-Hexadecanol für verschiedene Massenbruchverhältnisse der organischen Komponenten

Abb. 28 p(K)-Diagramm einer Kohlendioxid + Tridecan + 1-Hexadecanol-Mischung

Abb. 29 Gibbs'sches Phasendiagramm des Systems Kohlendioxid + Tridecan + 1-Hexadecanol bei 16 MPa und 423,4 K

Abb. 30 Gibbs'sches Phasendiagramm des Systems Kohlendioxid + Tridecan + 1-Hexadecanol bei 18 MPa und 423,4 K

Abb. 31 Gibbs'sches Phasendiagramm des Systems Kohlendioxid + Tridecan + 1-Hexadecanol bei 22 MPa und 423,4 K

Abb. 32 Gibbs'sches Phasendiagramm des Systems Kohlendioxid + Tridecan + 1-Hexadecanol bei 26 MPa und 423,4 K

Abb. 33 Dreidimensionale Darstellung des Phasenverhaltens des Systems Kohlendioxid + Tridecan + 1-Hexadecanol

Abb. 34 Ergebnisse der pseudobinären Systembeschreibung nach Redlich-Kwong ($w_{C13}/w_{C16} = 2,99$)

Abb. 35 Ergebnisse der pseudobinären Systembeschreibung nach Redlich-Kwong ($w_{C13}/w_{C16} = 1,84$)

Abb. 36 Ergebnisse der pseudobinären Systembeschreibung nach Redlich-Kwong (w_{C13}/w_{C16} = 0,149)

Abb. 37 Ergebnisse der pseudobinären Systembeschreibung nach Redlich-Kwong (w_{C13}/w_{OH} = 2,05)

Abb. 38 Ergebnisse der pseudobinären Systembeschreibung nach Redlich-Kwong (w_{C13}/w_{OH} = 0,73)

Abb. 39 Ergebnisse der pseudobinären Systembeschreibung nach Redlich-Kwong (w_{C13}/w_{OH} = 0,26)

Abb. 40 Ergebnisse der pseudobinären Systembeschreibung nach Deiters (w_{C13}/w_{C16} = 0,149)

Abb. 41 Ergebnisse der pseudobinären Systembeschreibung nach Deiters (w_{C13}/w_{OH} = 2,05)

Literaturverzeichnis

1 Z. Alwani, Angew. Chem. 92(8), 633 (1980)

2 A.T.E. Binsted, Lebensmittelindustrie 28(3), 113 (1981)

3 C.L. Bodkin, B.J. Clarke, T.E. Kavanagh, P.M. Moulder, J.D. Reitze, R.N. Skinner, American Soc. Brew. Chem. Inc. 38(4), 137 (1980)

4 T.R. Bott: Proc. Natl. Meet., S. Afr. Inst. Chem. Eng., Univ. Stellenbosch, Dep. Chem. Metall. Eng., Stellenbosch 1980

5 G. Brunner, S. Peter, B. Retzlaff, R. Riha, K. Timmerhaus: High-Pressure Sci. Technol., 6th AIRAPT Conf., Vol. 1, Plenum Press, New York 1979

6 G. Brunner, S. Peter, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 1137 (1979)

7 C. Grimmett, Chem. Ind. (London) 10, 359 (1981)

8 P. Hubert, O.G. Vitzthun, Angew. Chemie 90, 756 (1978)

9 K.D. Luks, J.P. Kohn, Hydrocarbon Processing 1981

10 S. Peter, G. Brunner, R. Riha, Chem. Ing. Tech. 49, 61 (1977)

11 F.R. Sharpe, J. Inst. Brew. 86, 60 (1980)

12 E. Stahl, E. Schuetz, H.K. Mangold, J. Agric. Food Chem. 28(6), 1153 (1980)

13 E. Stahl, E. Schuetz, Chem. Ing. Tech. 52(11), 918 (1980)

14 E. Stahl, Rev. Latinoam. Quim 11(1), 1 1980

15 E. Stahl, K.W. Quirin, H.K. Mangold, Fette, Seifen, Anstrichm. 83(12), 472 (1981)

16 G.H.D. van der Stegen, H.G.J. de Wilt, DBP 2848582 (1979)

17 K. Zosel, Angew. Chem. 90, 748 (1978)

18 E. Stahl, E. Schuetz, Planta Med. 40(1), 12 (1980)

19 R. Eggers, Chem. Ing. Tech. 53(7), 551 (1981)

20 E. Stahl, W. Schilz, Chem. Ing. Tech. 50(7), 535 (1978)

21 G.M. Schneider, Experimental Thermodynamics, Vol. II, Experimental Thermodynamics of Non-Reacting Fluids (B. Le Neindreand and B. Vodar, eds,) Butterworths 1975, Chapter 16, Part 2

22 C.L. Young, A Specialist Periodical Report: Chemical Thermodynamics, Vol. 2 (M.L. McGlashan, ed.), The Chemical Society, London 1978, Chapter 3

23 Z. Alwani, Rev. Sci. Instrum. 49(7), 944 (1978)

24 Z. Alwani, R. Eggers, DBP 2936577 (1981)

25 I. Szabő, Höhere technische Mechanik, Berlin-Göttingen-Heidelberg, Springer 1964

26 L.E. Brownell, E.H. Young: Process Equipment Design, Vessel Design, New York, J. Wiley and Sons 1959

27 H.H. Buchter: Apparate und Amaturen der chemischen Hochdrucktechnik, Berlin-Heidelberg-New York, Springer 1967

28 J.H. Faupel: Yield and Bursting Characteristics of Heavy Wall Cylinders, ASME-Paper No. 55, PET 1, January 1955

29 E. Klapp: Festigkeit im Apparate- und Anlagenbau, Werner-Verlag, Düsseldorf 1970

30 Köhler-Rögnitz: Maschinenteile Teil 1, Teubner Verlag, Stuttgart 1960

31 P.W. Bridgman: The Physics of High Pressure, Bell and Sons, London 1958

32 R. Jockers, Dissertation, Bochum 1976

33 R. Paas, Dissertation, Bochum 1977

34 U. van Wasen, I. Swaid, G.M. Schneider, Angewandte Chemie 92(8), 585 (1980)

35 E. Schröder, F.K. Arendt, Faserforschung Textiltech. 27(3), 135 (1976)

36 E. Schröder, F.K. Arendt, Faserforschung Textiltech. 27(3), 141 (1976)

37 K. Brinkmann, Thyssen Edelst. Techn. Ber. 4(2), 91 (1978)

38 K. Peter, Dissertation, Bochum 1974

39 G. Brunner, Habilitationsschrift, Erlangen 1978

40 H.G. Gerritsen, H. Hartmann, Chem. Ing. Tech. 4, 303 (1979)

41 N.C. Huie, K.D. Luks, J.P. Kohn, J. Chem. Eng. Data 18, 311 (1973)

42 R.H. Jacoby, J.H. Tracht, J. Chrom. Sci. 13, 44 (1975)

43 Y.J. Kim, J.A. Carfagno, D.S. McCaffrey, J.P. Kohn, J. Chem. Eng. Data 12, 289 (1967)

44 A.A. Kulkarni, K.D. Luks, J.P. Kohn, J. Chem. Eng. Data 19, 349 (1974)

45 D. Legret, D. Richon, H. Renon, AIChE J. 27(2), 203 (1981)

46 V. Lhoták, I. Wichterle, Czech.-Polish Colloquim on Thermodynamics, Kazimierz, April 1980

47 Y.H. Li, K.H. Dillard, R.C. Robinson, J. Chem. Eng. Data 26(1), 53 (1981)

48 D.S. McCaffrey, Diss., Dept. of Chem. Eng., Notre Dame, Indiana 1967

49 H. Pöll, H. Huemer, F. Moser, Monatshefte für Chemie 11, 1159 (1980)

50 T.J. Rigas, D.F. Mason, G. Thodos, Ind. Eng. Chem. 50, 1297 (1958)

51 J.J. Simnick, C.L. Lawson, H.M. Lin, K.C. Chao, AIChE J. 23, 469 (1977)

52 E. Stahl, W. Schilz, Talenta 26, 675 (1979)

53 E. Stahl, W. Schilz, E. Schütz, E. Willing, Angew. Chem. 90, 778 (1978)

54 K. Tödheide, E.K. Frank, Z. physik. Chem. 37, 387 (1963)

55 J.R. Wagner, D.S. McCaffrey, J.P. Kohn, J. Chem. Eng. Data 13, 22 (1968)

56 H.W. Yang, K.D. Luks, J.P. Kohn, ibid, 21, 330 (1976)

57 P. Figuiere, J.F. Horn, S. Laugier, H. Renon, D. Richon, H. Szwarc, AIChE J. 26(5), 872 (1980)

58 R.A. van Leer, M.E. Paulaitis, J. Chem. Eng. Data 25(3), 257 (1980)

59 T. Katayama, K. Ohgaki, G. Maekawa, M. Goto, T. Nagano, J. Chem. Eng. Jpn. 8(2), 89 (1975)

60 N. Toyoshima, S. Yoshimara, H. Masuoka, Mem. Fac. Eng. 4(2), 75 (1971)

61 I.G. Gorodetski, V.Ya. Maslennickova, V.E. Skurat, Zh. Fiz. Khim 46(1), 2719 (1972)

62 L. Yarborough, J.L. Vogel, Chem. Eng. Prog., Symp. Ser. 63, 1 (1967)

63 A.I. Dorokhow, V.M. Zakurenov, V.F. Nozdrev, Russ. J. Phys. Chem. 46(9), 1385 (1972)

64 W. Hayduk, B.W. Edgar, P. Simpson, J. Chem. Eng. Data 17(1), 59 (1972)

65 M.B. King, K. Kassim, H. Al-Najgar, Chem. Eng. Sci. 32(10), 1241 (1977)

66 Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, American Petroleum Institute Research Project 44

67 R.R. Dreisbach: Physical Properties of Chemical Compounds, American Chemical Society 1959

68 J.M.W. Boelhouwer, Physica 26, 1021 (1960)

69 G.S. Parks, G.E. Moore, J. Chem. Phys. 17(11), 1151 (1949)

70 T. Toriume, Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shorei-kai Kenkyu Hokoku 16, 67 (1968)

71 P. Jeschke, Dissertation, Bochum 1981

72 H.W. Dürbeck, B. Telin, Chromatographia 8, 180 (1975)

73 G.M. Schneider, E. Stahl, G. Wilke (eds): Extraction with Supercritical Gases, Verlag Chemie, Weinheim 1980

74 S. Angus, B. Amstrong (IUPAC): International Thermodynamic Tables of the Fluid State. Carbon Dioxide. Pergamon Press, Oxford 1976

75 Z. Alwani, Diplomarbeit, Karlsruhe 1965

76 H.M. Sebastian, J.J. Simnick, H.M. Lin, K.C. Chao, J. Chem. Eng. Data 25, 138 (1980)

77 R. Haase: Thermodynamik der Mischphasen, Springer-Verlag, Berlin 1956

78 P.H. van Konynenburg, Dissertation, University of California, Los Angeles 1968

79 M. Benedict, G.B. Webb, L.C. Rubin, J. Chem. Phys. 8, 334 (1940)

80 K.E. Starling, M.S. Han: Hydrocarbon Proc. 51(2), 129 (1972)

81 E. Bender: Cryogenics 15, 667 (1975)

82 S. Angus, B. Amstrong (IUPAC): International Thermodynamic Tables of the Fluid State, Argon, Butterworths, London 1971

83 S. Angus, B. Amstrong (IUPAC):International Thermodynamic Tables of the Fluid State, Ethylene, Butterworths, London 1974

84 R.T. Jacobsen, R.B. Stewart, J. Phys. Chem. Ref. Data 2, 757 (1973)

85 R.D. Goodwin, R. Prydz, J. Res. Nat. Bur. Stand. 76 A, 81

86 C.H. Twu, L.L. Lee, K.E. Starling, Fluid Phase Equil.

87 J.D. van der Waals, Dissertation, Leiden 1873

88 O. Redlich, J.N.S. Kwong, Chem. Rev. 44, 233 (1949)

89 G. Soave, Chem. Eng. Sci. 27, 1197 (1972)

90 D. Zudkevitch, J. Joffe, AIChE J. 16, 112 (1970)

91 D.Y. Peng, D.B. Robinson, Ind. Eng. Chem. Fundam. 15, 59 (1976)

92 R. De Santis, F. Gironi, L. Marelli, Ind. Eng. Chem. Fundam. 15, 183 (1976)

93 U. Deiters, Chem. Eng. Sci. 36, 1139 (1981)

94 U. Deiters, Chem. Eng. Sci. 36, 1146 (1981)

95 O. Redlich, A.T. Kister, Ind. Eng. Chem. 40, 345 (1948)

96 M. Margules: S.-B. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturwiss. Kl. II 104, 1234 (1895)

97 J.J. van Laar, Z. Phys. Chem. 72, 723 (1910)

98 G.M. Wilson, J. Amer. Chem. Soc. 86, 127 (1964)

99 H. Renon, J.M. Prausnitz, AIChE J. 14, 135 (1968)

100 D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, AIChE J. 21, 116 (1975)

101 U. Deiters, Diplomarbeit, Bochum 1976

102 T. Boublik, V. Fried, E. Hala: The Vapour Pressures of Pure Substances, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-London-New York 1973

103 B.J. Zwolinski, R.C. Wilhoit: Handbook of Vapour Pressures and Heats of Vapourization of Hydrocarbons And Related Compounds, Thermodynamics Research Center, Department of Chemistry Texas A & M University College Station 1971

104 J. Timmermans: Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York 1950

105 J. Gmehling, Privatmitteilung

106 D. Ambrose, Trans. Faraday Soc. 59, 1988 (1963)

107 L. Prabhaker, Indian Chem. Eng., 14(4) 20 (1972)

108 S. Peter, H. Wenzel, Ber. Bunsenges. 76, 331 (1972)

109 C.W. Wegst: Stahlschlüssel, Verlag Stahlschlüssel, Wegst KG 1977

110 P.J. Flory: Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca 1953

111 E. Stahl, W. Schilz, E. Schütz, E. Willing, Angew. Chem. 90, 778 (1978)

112 J.M. Prausnitz, R. Anderson, AIChE J. 7, 96 (1961)

113 J.H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc. 51, 66 (1929)

114 E. Kuss: DGMK-Projekt 451D, pVT-Daten bei hohen Drücken, Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie E.V. (1976)

115 R. Anderson, R. Cambio, J.M. Prausnitz, AIChE J. 8(1), 66 (1962)

116 J.S. Rowlinson: Liquids and Liquid Mixtures, 2nd edn., Butterworth, London 1969

117 G.M. Schneider, Z. Alwani, W. Heim, E. Horvath, E.U. Frank, Chem. Ing. Techn. 39, 649 (1967)

118 G.M. Schneider, Advances in Chem. Phys. Vol. XVII, 1 (1970)

119 G.M. Schneider, Fortsch. Chem. Forsch. 13, 559 (1970)

120 G.M. Schneider: A Specialist Periodical Report Chemical Thermodynamics, Vol. 2, The Chemical Society, London 1978

121 J.P. Kuenen: Die Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen, Barth, Leipzig 1902

122 J. Zernike: Chemical Phase Theory, Kluver, Deventer 1955

123 A. Findlay: Die Phasenregel und ihre Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim 1958

124 R. Vogel: Die heterogenen Gleichgewichte, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1959

125 I. Prigogine, R. Defay: Chemische Thermodynamik, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1962

126 J.M. Prausnitz: Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, Prentice Hall, Englewood Cliffs 1969

127 K.E. Gubbins, C.H. Twu, Chem. Eng. Sci. 33, 863 (1978)

128 J.M.M. Mendonca, Ph. D. Thesis, Imperial College, London 1979

129 G.M. Schneider, Angew. Chem. 90, 762 (1978)

Herrn Prof. Dr. G.M. Schneider danke ich herzlich für die Möglichkeit zur Durchführung der Arbeit sowie für viele Hinweise und hilfreiche Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. G. Findenegg danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Dr. U. Deiters gilt mein Dank für die Aufstellung der Rechnerprogramme und anregende Diskussionen. Herrn Dr. F. Scheidt und Herrn Breukmann sei für ihre Unterstützung bei der Lösung gaschromatographischer Probleme gedankt.

Nicht zuletzt danke ich allen Institutsangehörigen sowie den Werkstätten, die zum Zustandekommen der Arbeit beigetragen haben.

Lebenslauf

Reinhard Konrad

8.7.1948	in Ouschlag Krs. Eckernförde geboren
	Vater: Franz Konrad
	Mutter: Ida Konrad, geb. Schulz
1955 - 1959	Volksschule in Bochum
1959 - 1965	Realschule in Bochum
1965 - 1968	Lehre als Chemielaborant bei den
	F. Krupp Hüttenwerken in Bochum
1968 - 1972	Ingenieurstudium an der Fachhochschule
	Münster Abt. Burgsteinfurt
SS 1972	Beginn des Chemiestudiums an der
	Ruhr-Universität Bochum
23.5.1977	Diplomarbeit: Kalorimetrische Messungen
	an flüssigen Kristallen
ab Juli 1978	Doktorarbeit
ab 1.11.1979	wiss. Assistent (m.d.V.b.) am Lehr-
	stuhl für Physikalische Chemie II
seit 2.12.1977	Verheiratet